

## マグネシウム合金の電解研磨技術の開発

出口貴久\* 坂口雅章\*\* 高谷松文\*\*\*

### Development of Electropolishing Method of Magnesium Alloy

DEGUCHI Takahisa\*, SAKAGUCHI Masaaki\*\*, TAKAYA Matsufumi\*\*\*

#### 抄録

エチレングリコール-塩化ナトリウム溶液を電解液として用いるチタン電解研磨の方法を応用し、マグネシウム合金を安全に電解研磨できる技術の開発を行った。難燃性マグネシウム合金 AM60 (Ca 添加) 板を研磨対象として、電解液の溶媒成分の改良と電解条件 (電圧, 液攪拌の有無) の検討を行った。その結果、ジエチレングリコール-塩化ナトリウム溶液で顕著な研磨効果 (光沢化) が得られた。さらに、電解液に強い攪拌 (流動) を加えることで鏡面光沢度が増した。

キーワード: マグネシウム合金, 電解研磨, ジエチレングリコール, 塩化ナトリウム

#### 1 はじめに

マグネシウム (Mg) は実用金属中最も軽い材料で、比強度も高いため、製品軽量化への対応に有効な材料である<sup>1)</sup>。また、電磁シールド性、振動吸収性、リサイクル性等の優れた特性があり、携帯電子機器筐体や自動車部品等の利用が増加している。そして現在、Mg について様々な加工技術、表面処理技術の開発が進められている。その中で Mg の金属光沢を生かした製品開発への要望が高くなりつつあり、光沢・鏡面研磨技術の確立が求められている。

光沢・鏡面研磨の方法としては、機械的研磨 (バフ研磨<sup>2)</sup>等) と電気化学的な研磨 (化学研磨、電解研磨) がある。Mg の場合、機械的研磨で発生する微粉に発火の危険性がある<sup>3,4)</sup>。そのため、危険な Mg 微粉が発生しない点では、化学研磨や

電解研磨が有利であると考えられる。

現在、Mg の化学研磨の溶液としては硝酸やエタノール-硝酸-塩酸、電解研磨の電解液ではリン酸-エタノール、メタノール-グリセリン-硝酸、過塩素酸-メタノール、塩化リチウム-メタノール-グリセリン等が報告されている<sup>5~7)</sup>。しかし、いずれも劇物や引火物を含み、液に危険性がある。

一方、著者らはチタン (Ti) をエチレングリコール-塩化ナトリウム (NaCl) 溶液で電解研磨できる技術の開発に成功している<sup>8)</sup>。この溶液は毒劇物を含まず、常温では引火性もない安全な電解液である。

そこでこの Ti 電解研磨の方法を応用することにより、微粉を発生させない利点を生かし、かつ電解液も安全な Mg 電解研磨の手法の開発を目指した。本研究では、電解液 (エチレングリコール - NaCl 溶液) の溶媒成分の改良と電解条件 (電圧, 液攪拌の有無) の検討を行った。

\* 電子情報技術部

\*\* 奥野製薬工業株式会社

\*\*\* 千葉工業大学

## 2 実験方法

### 2.1 研磨試料

研磨試料は、押出加工で製造された難燃性 Mg 合金 AM60 (Ca 添加) 板 (板厚 1.6mm) を対象とした。表 1 に化学組成を示す。120mm × 70mm に切断した板をエタノール中で超音波洗浄後、図 1 に示すようにフッ素樹脂製テープ (日東電工, ニトフロン粘着テープ) でマスキングすることにより研磨面積 (70mm × 70mm × 表裏 2 面 + 側面) を調整し、研磨試料とした。

表 1 AM60 (Ca 添加) の化学組成 (mass%)

Al	Zn	Mn	Si	Ca	Mg
6.0	0.01	0.2	0.05	1.7	Bal.

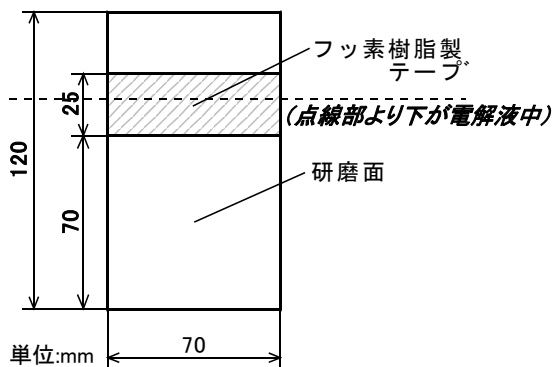


図 1 研磨試料

### 2.2 実験装置

電解研磨装置の構成を図 2 に示す。電源は交直流可変電源 (菊水電子工業, PCR2000L) を直流電源として使用した。電解槽にはガラス製角形容器 (150mm × 150mm × 150mm) を用い、研磨試料 (陽極) は槽の中央に配置した。電極 (陰極) は純チタン板 (板厚 0.2mm) を角形容器の壁面 (対向する 2 面) に沿わせて配置した。

また、電解液を攪拌する条件では、研磨試料を可変速ギヤードモータで回転させることにより行い、その回転速度はオプティカルタコメータ (エー・アンド・デイ, AD-5172) で測定して調整した。

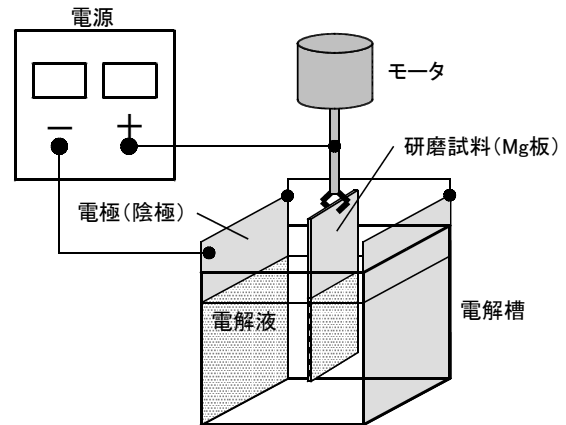


図 2 電解研磨装置

### 2.3 電解研磨後の処理

電解研磨後は、研磨試料をエタノール 500mL の入ったビーカー中に浸漬し、超音波洗浄機 (アズワン, VC-1) で 3 分間洗浄した。そして再度、別のエタノールで同様の処理を行い、自然乾燥した。

### 2.4 研磨面の評価

研磨面の良否の比較は、目視と鏡面光沢度により行った。鏡面光沢度は光沢計 (日本電色, VGS-300A) を使用し、鏡面光沢度測定方法 (JIS Z 8741) に基づき測定角度 60° で研磨面の中央部分を表裏 2 面測定し、平均値を算出した。

### 2.5 研磨実験方法

#### 2.5.1 溶媒成分の改良と電圧設定

Ti はエチレングリコール - NaCl 溶液で電解研磨できる。その電解研磨においては液粘度が研磨効果へ影響する一つの要素となっている<sup>9)</sup>。そこで、粘度が異なるエチレングリコール (以下「EG」と略記)、ジエチレングリコール (以下「diEG」と略記)、トリエチレングリコール (以下「triEG」と略記) の 3 種類を溶媒として Mg 合金への効果を比較した。これらはいずれも引火点が 111 °C、124 °C、177 °C と高く、引火点が 14 °C のエタノール等と比べて安全性に優れる。なお、溶質は NaCl とし、濃度は diEG と triEG に対して飽和に近い表 2 に示す 1 種類とした。電解液の温度は安全性、取り扱いの容易さを考慮し、20 °C とした。

操作としては電解液の温度を 20℃ に調整した後、定電圧で液攪拌（試料回転）せずに静止状態で 5 分間電解を行った。電圧は 10V から研磨面や電流値を考慮しながら 10V あるいは 20V 単位で印加した。

そして、この 5 分間の電解後の研磨面品質が最も良い電解液と電圧の組み合わせを選定した。

表 2 電解液組成

	溶媒 2.5L (20℃での粘性率)	溶質 50g
EG-NaCl 溶液	エチレングリコール (21cP)	NaCl
diEG-NaCl 溶液	ジエチレングリコール (36cP)	NaCl
triEG-NaCl 溶液	トリエチレングリコール (49cP)	NaCl

### 2.5.2 液攪拌（試料回転）の効果

Ti 電解研磨では電解中に液を攪拌したり、振動を加えると研磨面が白く曇ってしまう悪影響があった<sup>10)</sup>。そこで Mg 合金では液攪拌が研磨面の光沢にどのように影響を及ぼすかを確認する目的で実験を行った。

操作は電解液の温度を 20℃ に調整した後、定電圧で液攪拌（試料回転）を行いながら 5 分間電解を行った。電解液と電圧は 2.5.1 で選定した組み合わせを用いた。また、試料の回転速度は 60rpm と 120rpm の 2 種類とした。

### 2.5.3 電解時間の効果

2.5.1 で選定した電解液と電圧に 2.5.2 の攪拌の条件を加えた方法で、電解時間を 5 分、10 分、20 分としたときの光沢度の比較を行った。

## 3 結果及び考察

### 3.1 溶媒成分の改良と電圧設定

EG-NaCl 溶液においては、20V で研磨面の周辺部に光沢がみられ、30V でその面積が広がるものの、40V では周辺部が白く曇り、50V ではほぼ全面曇り面になった。

diEG-NaCl 溶液においては、EG-NaCl 溶液同様 20V で周辺部に光沢がみられ、電圧を上げるとそ

の面積が広がり、70V で全面光沢となった。そして 80V で周辺部が白く曇り、90V ではその曇り面が広がった。

triEG-NaCl 溶液においては、10V ~ 90V の範囲で光沢部は得られなかった。

以上、目視による研磨面の観察から diEG-NaCl 溶液での 70V 印加の条件で最も良好な結果が得られた。

それぞれの電解液における電流密度の時間変化を図 3 ~ 図 5 に示す。

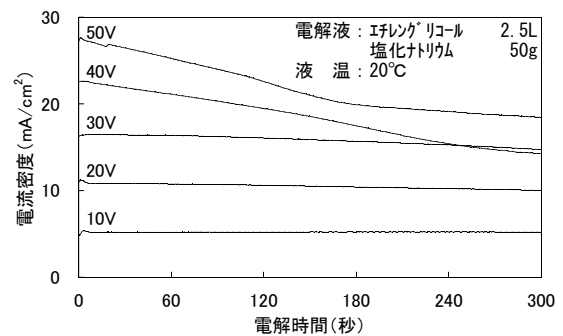


図 3 Mg 研磨時の電流密度—時間曲線 (EG-NaCl 溶液)

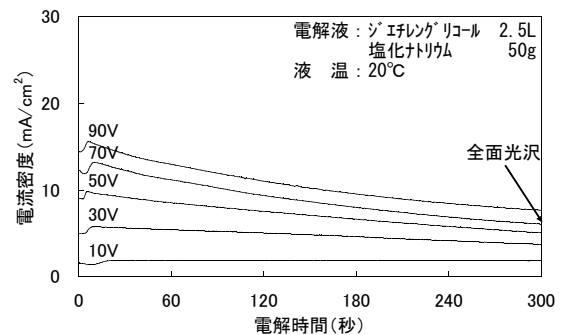


図 4 Mg 研磨時の電流密度—時間曲線 (diEG-NaCl 溶液)

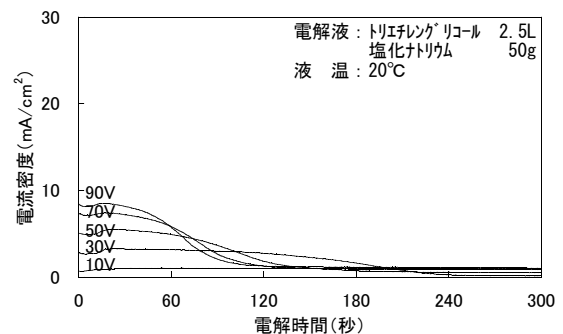


図 5 Mg 研磨時の電流密度—時間曲線 (triEG-NaCl 溶液)

triEG-NaCl 溶液は他と比較して急激に電流値が低下して  $1\text{mA}/\text{cm}^2$  以下となり、反応が進行しない。電圧を高く設定する程、電流低下は速くなるため、電圧を 90V 以上に上げて効果はないことが予想される。

一方、EG-NaCl 溶液と diEG-NaCl 溶液は、緩やかな低減傾向を示す点で類似している。同印加電圧での電流密度を比較すると EG-NaCl 溶液の方が高く、EG-NaCl 溶液での 10V ~ 20V が diEG-NaCl 溶液の 70V と同程度の電流値である。そのため EG-NaCl 溶液でも diEG-NaCl 溶液と同等以上のは電解反応は進行していると考えられる。しかし研磨面品質は diEG-NaCl 溶液が優れている。従って本実験条件の範囲では diEG の粘性あるいは化学的特性が EG よりも Mg 研磨に効果を発揮していると考えられる。

### 3.2 液攪拌（試料回転）の効果

diEG-NaCl 溶液を電解液として電圧 70V で液攪拌（試料回転）を行いながら 5 分間電解を行った。その結果、攪拌無しのとときと同様、全面光沢が得られた。電解後の鏡面光沢度  $G_s(60^\circ)$  は、攪拌無し（3.1 項の diEG-NaCl 溶液での 70V 印加の結果）では 424 であったのに対し、回転速度 60rpm では 454、120rpm では 527 と攪拌により上昇した。このことから Mg 合金においては液攪拌が研磨に効果的に作用し、比較的強い攪拌の方が良いことが分かった。但し、研磨面に色ムラが見られる場合があり、それは液流動の不均一に起因するものと考えられる。

試料の回転速度が 60rpm、120rpm のときの電流密度の時間変化を図 6 に示す。なお、比較のため無攪拌時の電流密度変化（3.1 項の diEG-NaCl 溶液での 70V 印加）も付した。攪拌無しでは、電解開始直後少し電流値が上がり、その後緩やかな低減傾向を示す。攪拌を加えると低減した後一定値に収束安定している。そしてその収束電流は回転速度が速い方が高い。これは攪拌による液流動が、電気抵抗となる電解生成物や気泡を研磨面

から除去しているためと考えられる。

その他に攪拌が研磨面品質に効果的に働く要因としては、研磨面の冷却効果も考えられる。

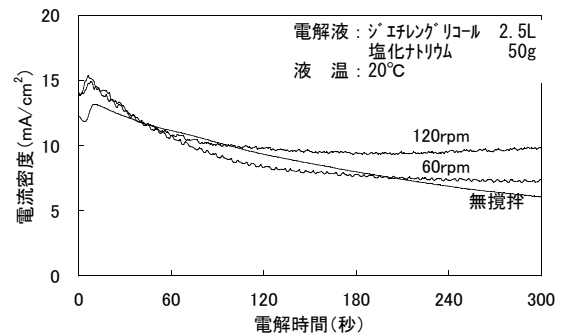


図 6 Mg 研磨時の電流密度－電解時間曲線（試料回転）

### 3.3 電解時間の効果

diEG-NaCl 溶液を電解液として電圧 70V で回転速度 120rpm で試料回転しながら 5 分、10 分、20 分電解し、鏡面光沢度の変化をみた。但し 3.2 項と異なり、試料の回転方向を 10 秒毎に反転した。これは単一方向だけの回転では、研磨面に液の当たる側（正圧側）と当たらない側（負圧側）ができてしまい、不均一要因の一つと考えられたため、これを回避を狙った。また、電解時間を長くすると液温上昇とそれに伴う電流上昇が無視できなくなるため、電解槽を氷水を入れた水槽（ $\phi 250\text{mm} \times 120\text{mm}$ ）の中に入れ冷却しながら電解した。

鏡面光沢度の電解時間による変化を図 7 に示す。鏡面光沢度は電解初期 5 分で急激な上昇がみられ、その後徐々に上昇していくことが分かる。

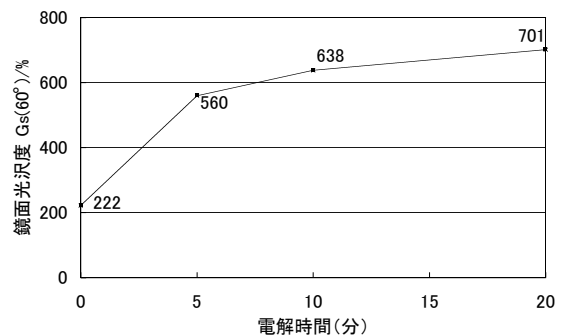


図 7 鏡面光沢度に及ぼす電解時間の効果

研磨面の色ムラについては、試料回転方向を反転させることにより改善はされたが、研磨面中央部に少し残った。これも液流動の不均一（流動方向、流動速度）に起因すると考えられ、液攪拌（液流動）の方法については今後の課題である。

電解時間 20 分のときの研磨面を図8に示す。

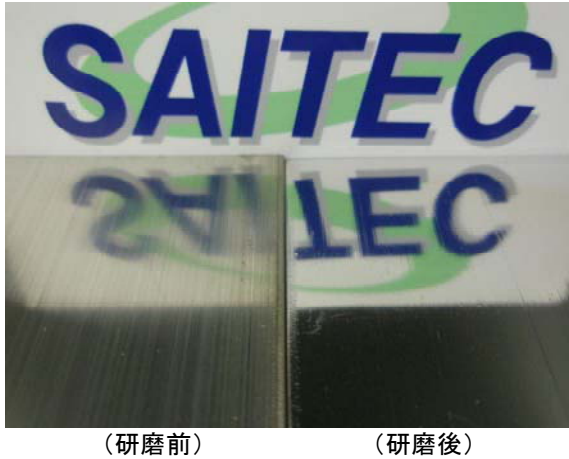


図8 電解研磨結果（電解時間：20分）

#### 4 まとめ

Mg合金の電解研磨について、diEG-NaCl溶液（液温 20℃）で顕著な研磨効果（光沢化）が得られた。この電解液は常温で引火性が無く、毒劇物も含まないので安全性に優れている。

さらに電解中に液攪拌（液流動）を加えることで鏡面光沢度が増した。また本研究の検討範囲では、強い攪拌（試料回転速度：120rpm）の方が、より高い鏡面光沢度が得られた。

そして diEG-NaCl 溶液で液攪拌しながら 20 分間電解研磨したところ、鏡面光沢度 Gs(60°) が 701（研磨前：222）を示す鏡面研磨を達成した。

本研究では、研磨試料を回転するという方法で液攪拌を行ったが、液流動の不均一に起因すると考えられる色ムラが発生する場合がありますので、今後、攪拌・流動の方法を検討する必要があります。

#### 謝辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきました近森邦夫氏に感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 小島, 井藤: マグネシウム合金の製造と応用, シーエムシー出版, (2001) 11
- 2) 早川, 山崎, 田辺, 折笠, 小林: マグネシウム合金による複雑形状部品の鍛造・プレス加工技術の確立と用途開発 (第2報), **33**, (2004) 7
- 3) 日本マグネシウム協会: 第27回マグネシウム取扱安全講習会テキスト, (2007) 35
- 4) 日本塑性加工学会: マグネシウム加工技術, (2004) 225
- 5) Gunter Petzow: 組織学とエッチングマニュアル, 日刊工業新聞社, (1997) 150
- 6) 日本マグネシウム協会: マグネシウム便覧, カロス出版, (2000) 440
- 7) T. Schober, M. Jansen: The Electropolishing of Magnesium for Transmission Electron Microscopy (TEM), *Praktische Metallographie*, **17**, 10 (1980) 511
- 8) 出口, 森田: 医療用インプラント等のためのチタン系材料の表面処理技術の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **3**, (2005) 161
- 9) 村中, 山田, 森田, 吉本, 久保田, 宮脇: 環境に配慮したチタン電解研磨浴の開発, 表面技術協会第111回講演大会要旨集, (2005) 215
- 10) 出口, 戸枝, 高橋, 許: チタン合金の電解研磨システムに関する研究 (第2報), 埼玉県工業技術センター研究報告, **4**, (2002) 19