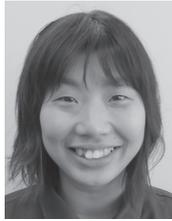




K. Matsuura



T. Tokunaga

# 熱間押出法によるマグネシウム合金のアルミニウム被覆

松浦 清隆\*, 徳永 透子\*\*

## 1. 緒言

マグネシウムは実用金属中最も低密度で高い比強度と比剛性を持ち、また電磁遮蔽能やリサイクル性などにおいても優れた特徴を持っている。近年、環境負荷問題への関心や省エネルギー化の要求が高まりつつある中で、軽量性が求められる自動車部品やモバイル機器などの分野でマグネシウムの用途が今後一層拡大すれば、今日の逼迫した地球環境問題解決への一助となることが期待できる<sup>1)</sup>。

しかしながら、マグネシウムは電気化学的には実用金属中最も卑な金属であるために極めて活性で、耐食性は著しく低い。この欠点のために現在ではマグネシウム合金の使用範囲は著しく限られている。

耐食性の改善を目的としてマグネシウム合金上へアルミニウム被覆を形成する研究がこれまで多くなされており、めっき<sup>2)</sup>、陽極酸化処理<sup>3,4)</sup>、溶射<sup>5-8)</sup>、レーザーラッピング<sup>9,10)</sup>、ライニング<sup>11)</sup>、蒸着<sup>12,13)</sup>などが提案されている。しかし、これらの方法では被覆の密着性、製造工程とコストなどにおいて改善すべき課題が残されている。これに対し、本研究では熱間押出法によるアルミニウム被覆形成を提案する。熱間押出加工においては、アルミニウムとマグネシウムが高温高压で接触した状態で著しい塑性変形を受けるので、連続して出現する新生面において両金属間の強固な接合が期待できる。また、他の方法では得難い厚肉被覆の実現も期待できる。さらに、熱間押出は広く普及した既存の技術であるので、新規の設備投資なしに、マグネシウム合金の形状付与工程に併せてアルミニウム被覆が実現できるという利点がある。それゆえ、本研究では、この方法の実施可能性の調査および得られる押出棒材の材質調査を目的とした実験研究を行うこととした。

## 2. 実験方法

Fig.1 に本実験における熱間押出装置の模式図を示す。マグネシウム合金ビレットとアルミニウム板を合わせて押出すことにより、マグネシウム合金の表面へのアルミニウム被覆の形成を試みた。押出後に基材となるマグネシウム合金は AZ80 合金 (Al: 8.2, Zn: 0.56, Mn: 0.44 (mass%)) の市販押出丸棒材

から直径 42 mm、厚さ 30 mm に切り出して用いた。皮材となるアルミニウムは、純度 99.7 mass% の市販インゴットを溶解して直径 45 mm の丸棒状に鋳込んだものから厚さ 3 mm に切り出して用いた。押出前に、マグネシウム合金には、400°C で 5 時間の溶体化処理を施し、さらに 350°C で 1 時間の時効処理を施した。Fig.2 に本研究で用いたダイスの模式図を示す。Fig.2 (a) に示したダイス角  $\theta$  の値を 0°, 10°, 20°, 30° と変化させ、被覆層厚さへの影響を調査した。マグネシウム合金とアルミニウムをコンテナ内に入れた後、これら押出材料とコンテナの温度が同じになるように 30 分保持し、所定の押出温度まで昇温した。その後、押出温度 310°C、押出速度 10 mm/min、押出加工率 92% の条件で押出を開始した。

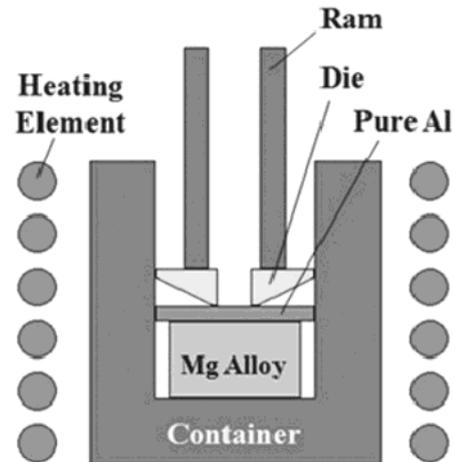


Fig.1 Schematic drawing of equipment and samples for hot extrusion.

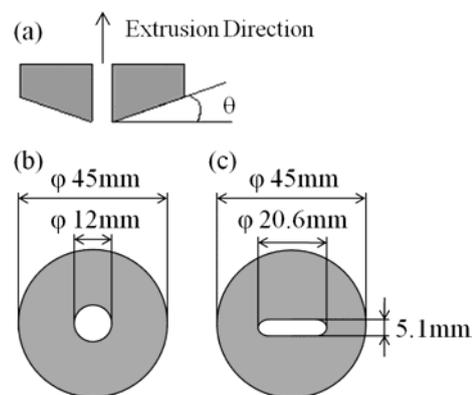


Fig.2 Schematic images of dies: (a) cross-section of die, (b) overhead view of die (c) overhead view of die for bending test specimens

\* 北海道大学大学院工学研究院 教授

\*\* 北海道大学大学院工学院 大学院生

丸棒状に押し出した試料を、先端から長手方向に 10 mm ごとに横に切断し、アルミニウム被覆層厚さの測定およびマグネシウム合金基材の組織観察を行った。被覆層厚さの測定に関しては、長手方向 10 mm ごとに切り出した全ての試料の断面において円周方向 90° ごとの 4 箇所を光学顕微鏡写真を倍率 500 倍で撮影し、その視野中の 5 箇所を無作為に選び被覆層厚さを測定し、それらの平均値を求めた。

基材の組織観察に関しては、押し出棒材先端部、中部、最終部から前記 10 mm 試料を 1 個ずつ選び、断面をバフ研磨仕上げの後、エッチング処理を行い、SEM 観察を行った。また、上記 3 箇所の試料において面積等価直径法および求積法を用いて基材の結晶粒径の測定を行った。

押し出棒材の材質試験として、曲げ試験および耐食試験を行った。曲げ試験は 3 点曲げであり、クロスヘッドスピード 200 mm/min、支点間距離 75 mm、曲げ変位 70 mm の条件で行った。試験片には、Fig.2 (c)に示したダイスを用いて押し出した板材から長さ 135 mm、厚さ 5.5 mm、幅 20.6 mm の寸法に切り出したものを用いた。試験温度は室温、100°C、200°C、300°C と変化させた。室温以外で試験を行う際は、ホットプレートを用いて試験片を加熱し、試験片温度が目標値に達した直後に迅速に試験機に装着して試験した。試験中の摩擦の影響を軽減するために支点と試験片の間に厚さ 0.2 mm のカーボンシートを置いた。試験後は、試験片板厚方向の縦断面において曲げ変形部を光学顕微鏡で観察した。

耐食試験として、アルミニウム被覆マグネシウム合金押し出棒材、マグネシウム合金基材、被覆に用いたアルミニウムに対して、室温で 5.0 mass% の HCl 水溶液中における単位面積当たりの質量減少挙動を調査した。加えて、これら 3 種類の試料に対して 3.0 mass%、pH5.4 の NaCl 水溶液を用いて室温で腐食電極電位を測定した。このとき、KCl 寒天塩橋を用いてアノード/カソード間を隔離し、参照電極として Ag/AgCl を用いた。アルミニウム被覆マグネシウム合金押し出棒材には切断面のみエポキシ系接着剤を用いてマスキングを行い、棒材の側面だけ水溶液に触れる状態にした。マグネシウム合金基材およびアルミニウムについてはそれぞれ 240 番のエメリ一紙で表面を研磨し、水溶液に触れる表面が押し出棒材の場合と同程度の面積を持つようにマスキングを施した状態で用いた。この電位測定は、被覆の耐久性を調査するため約 4 日間連続して行った。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 被覆層厚さに及ぼすダイス角の影響

Fig.3 は押し出棒材の横断面を示したものである。用いたダイス角は  $\theta=20^\circ$  である。押し出棒材の円周方向に対してアルミニウム被覆は均一厚さとなった。マグネシウム合金基材とアルミニウム被覆の間には割れや剥離は観察されず、界面は健全

であることから、熱間押し出法によるマグネシウム合金上へのアルミニウム被覆の形成が可能であることが示された。

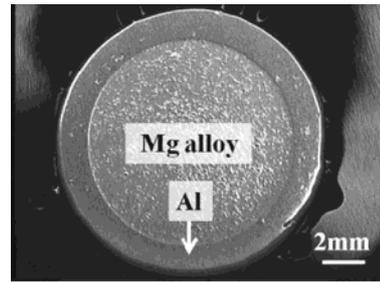


Fig.3 Cross-sectional picture of sample extruded with  $\theta=20^\circ$ .

押し出距離に対するアルミニウム被覆層厚さの変化を Fig.4 に示す。ダイス角が小さいときには ( $\theta=0, 10^\circ$ )、被覆層厚さは押し出距離とともに徐々に薄くなったが、ダイス角が大きいときには ( $\theta=30^\circ$ ) 徐々に厚くなった。ダイス角が  $20^\circ$  のときに、被覆層厚さは約 200~300  $\mu\text{m}$  でほぼ一定となった。

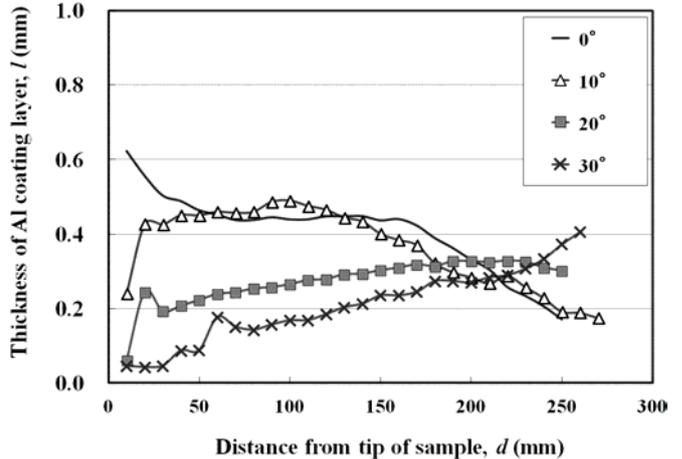


Fig.4 Change of thickness of Al coating layer with respect to the distance from the tip of the samples extruded with different die angles.

#### 3.2 組織観察

受入材である市販のマグネシウム合金棒材では結晶粒径は約 10  $\mu\text{m}$  であり、受入材に溶体化処理および時効処理を施した後のマグネシウム合金部の結晶粒径は約 20  $\mu\text{m}$  であった。

Fig.5 に押し出棒材マグネシウム合金部の横断面および縦断面の組織観察結果を示す。この観察にはダイス角  $\theta=20^\circ$  の押し出棒材を用いた。これらの写真から押し出棒材は等軸粒からなっていることが分かり、結晶粒径は約 2.6  $\mu\text{m}$  であった。この結晶粒の微細化は再結晶によるものであると考えられる。また、押し出棒材の組織において、微細な析出物が粒界に存在しており、この析出物がマグネシウム合金の再結晶粒の粗大化を防いだと考えられる。ダイス角を変化させて押し出したいずれのマグネシウム合金においても結晶粒径は同程度であり、このことからいずれの場合においても結晶粒微細化が起こってい

ることが明らかになった。

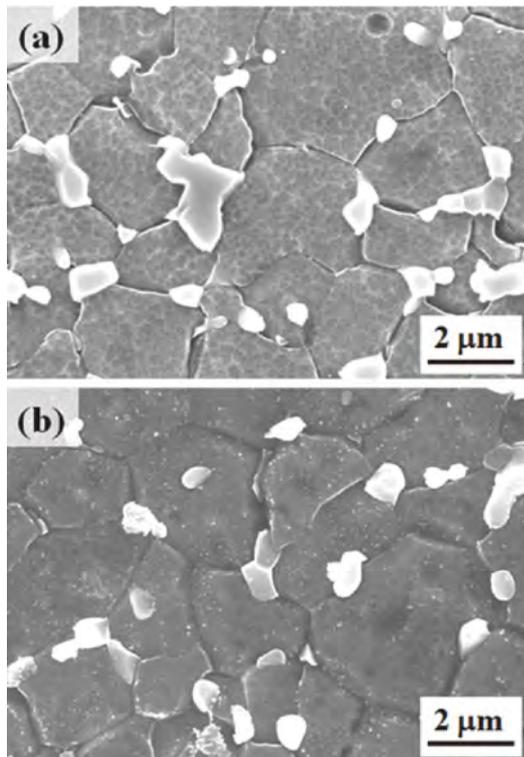


Fig.5 FE-SEM images of extruded sample taken from the middle part in length of the extruded bar:  
(a) cross-section, (b) longitudinal-section.

### 3.3 押出棒材の耐食性

Fig.6 に HCl 水溶液中にアルミニウム被覆マグネシウム合金押出棒材、マグネシウム合金基材、アルミニウムを浸漬した際の質量減少挙動を示す。マグネシウム合金基材は浸漬した直後から水溶液中に激しく溶解した。一方、アルミニウム被覆を施した押出棒材は全く溶解せず、アルミニウムと同様の結果となった。したがって、本方法による被覆はマグネシウム合金の耐食性をアルミニウムと同程度まで向上させることが明らかになった。

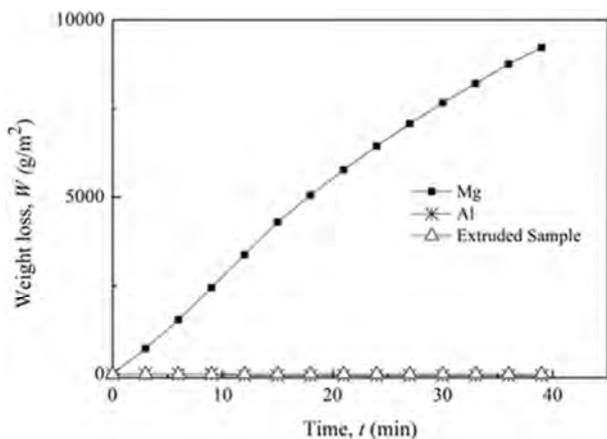


Fig.6 Weight loss versus immersion time in 5.0 mass% HCl aqueous solution at room temperature.

Fig.7 にマグネシウム合金押出棒材の腐食電位測定の結果を示す。腐食電位測定を行うことで、より厳密に耐食性および被覆の健全性を評価することが可能である。本研究で用いたアルミニウムとマグネシウム合金の腐食電位はそれぞれ約  $-0.7$  V, 約  $-1.6$  V であった。一方、押出棒材の電位はアルミニウムと同じ約  $-0.7$  V を 4 日以上安定して示している。このことから、本研究で作製したアルミニウム被覆マグネシウム合金押出棒材は全く欠陥のない健全なアルミニウム被覆を有していることが分かる。

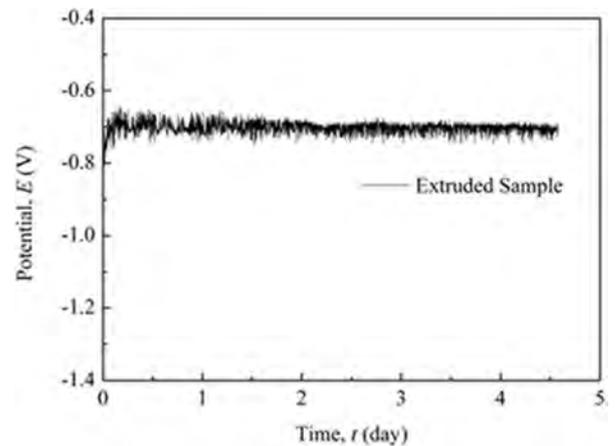


Fig.7 Electrical potential changes with respect to immersion time in 3.0 mass% NaCl aqueous solution at room temperature.

### 3.4 押出棒材の機械的特性

Fig.8 に曲げ試験後のアルミニウム被覆/マグネシウム合金基材界面の観察結果を示す。これらは曲げ試験における引張側の接合界面である。基材と被覆層の間には金属間化合物層が生成している。Fig.8(a)は破断部近傍の界面を示している。この図から、図の縦方向には大きな金属間化合物層の断裂、

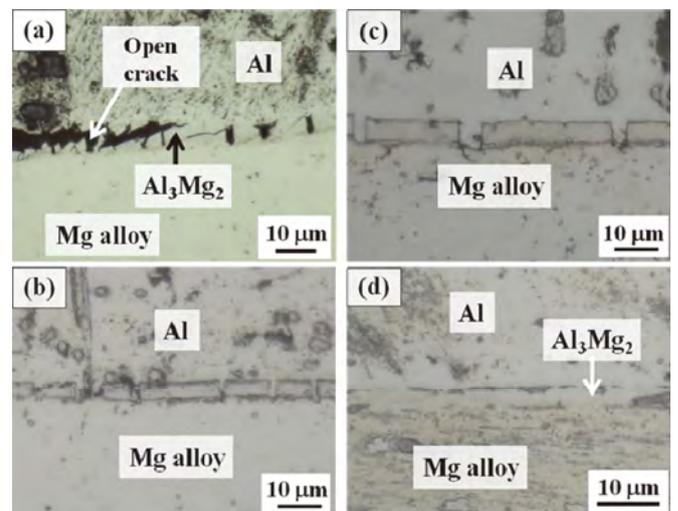


Fig.8 Micrographs of intermetallic compound in the samples after bending test at room temperature for (a), 100°C for (b), 200°C for (c) and 300°C (d).

横方向には細かい亀裂がみられる。破断部では、金属間化合物層がアルミニウム側とマグネシウム合金側に分裂していることから、この横方向への細かい割れが伝播し、被覆の剥離につながったと推測できる。

100°C、200°C では室温の時と同様に金属間化合物層に亀裂が観察されたが、200°C においては 100°C の試料より亀裂の数が少ない。さらに 300°C まで温度を上げると金属間化合物層に亀裂は観察されず、十分に延性を持って曲げられたといえる。すなわち、このアルミニウム被覆マグネシウム合金押出棒材は 300°C 以上で被覆を健全な状態に保ったまま塑性加工が可能である。

#### 4. 結 言

本研究では、マグネシウム合金表面上へのアルミニウム被覆の形成方法として熱間押出法を提案し、得られた押出棒材に対して、耐食試験、曲げ試験を行った結果、以下の結言を得た。

(1) マグネシウム合金ビレットとアルミニウム板を合わせて押出すことにより、マグネシウム合金表面上へのアルミニウム被覆の形成が可能である。

(2) 押出ダイスに 20° の傾斜角をつけると、長い押出距離にわたって均一厚さの被覆を施すことができる。このとき、押出棒材全体において結晶粒微細化が起こる。

(3) 被覆を施された押出棒材はアルミニウムと同様の優れた耐食性を示す。

(4) 押出棒材は室温での曲げ試験では破断したが、曲げ試験温度 100°C 以上では良い曲げ成形性を示した。さらに、300°C 以上では金属間化合物層が延性を示し、本押出棒材は優れた塑性加工性を有する。

#### 謝 辞

本研究の一部は、公益財団法人天田財団、一般研究開発助成 (AF-2009005) の助成の下に行われたものであり、記して謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) T.Murai: *JILM*, Vol.54 (2004) pp.472-477.
- 2) H.Yang, X.Guo, G.Wu, W.Ding, and N.Birbilis: *Corros. Sci.*, Vol.53 (2011) pp.381-387.
- 3) A.Hasumi, Y.Itoi and E.Sato: *JILM*, Vol.30 (1980) pp.432-436.
- 4) H.Asada, K.Iwasaki: *JILM*, Vol.10 (1960) pp.49-54.
- 5) A.Pardo, P.Casajús, M.Mohedano, A.E.Coy, F.Viejo, B.Torres, and E.Matykina: *Appl. Surf. Sci.*, Vol.255 (2009) pp.6968-6977.
- 6) M.Campo, M.Carboneras, M.D.Lopez, B.Torres, P.Rodrigo, E.Otero, and J.Rams: *Surf. and Coat. Technol.*, Vol.203 (2009) pp.3224-3230.
- 7) H.Pokhmurska, B.Wielage, T.Lampke, T.Grund, M.Student, and N.Chervinska: *Surf. and Coat. Technol.*, Vol.202 (2008) pp.4515-4524.
- 8) M.Parco, L.Zhao, J.Zwick, K.Bobzin, and E.Lugscheider: *Surf. and Coat. Technol.*, Vol.201 (2006) pp.3269-3274.
- 9) Y.Gao, C.Wang, H.Pang, H.Liu and M.Yao: *Appl. Surf. Sci.*, Vol.253 (2007) pp.4917-4922.
- 10) A.H.Wang, H.B.Xia, W.Y.Wang, Z.K.Bai, X.C.Zhu and C.S.Xie: *Mater. Lett.*, Vol.60 (2006) pp.850-853.
- 11) Y.Harada, H.Kosugi, S.Maki, M.Umemura and E.Nagashima: *Mater. Sci. FORUM* Vols.419-422 (2003) pp.963-968.
- 12) I.Shigematsu, M.Nakamura, N.Saitou and K.Shimajima: *J. Mater. Sci. Lett.*, Vol.19 (2000) pp.473-475.
- 13) M.Mino: *SFJ*, Vol.42 (1991) pp.811-814