

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

北海道大学大学院工学研究院

教授 松浦清隆

(平成 21 年度一般研究開発助成 AF-2009005)

キーワード : マグネシウム, アルミニウム, 耐食性

1. 研究の目的と背景

マグネシウムは実用金属の中で最も低密度で高い比強度および比剛性を持ち、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を解決する一助となることが期待できる¹⁻³⁾。

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。この欠点から現在ではマグネシウム合金の使用範囲は非常に限られている。

この欠点を改善するためにアルミニウムを被覆する研究がこれまで多くなされており、耐食性を改善するためのめっき⁴⁾、陽極酸化処理^{5,6)}、溶射⁷⁻¹⁰⁾、レーザークラッド^{11,12)}、ライニング¹³⁾、蒸着^{14,15)}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、マグネシウム基材への熱影響、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を提案する。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与えることができるので、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の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と得られる押出材の材質試験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。予備調査において直接押出を試したが、ピレットとコンテナ間の摩擦が大きいため現有の圧縮装置の能力に不足が出た。それゆえ、本実験では低い荷重で押出ができる間

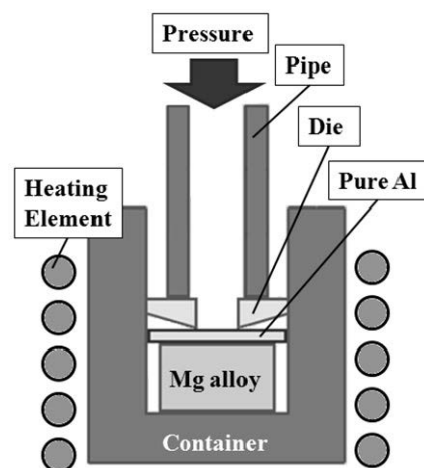


Fig. 1. Schematic drawing of equipment and samples for hot extrusion.

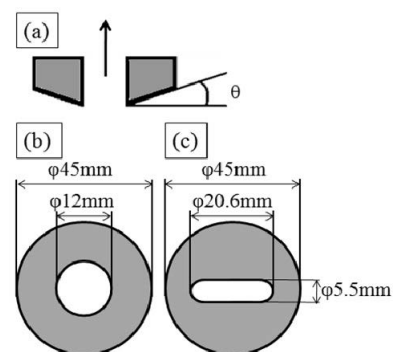


Fig. 2. Schematic images of die: (a) cross-section of die, (b) overhead view of die (c) overhead view of die used for bending test.

接押し法を採用した。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し出すことにより、マグネシウム合金の表面をアルミニウム被覆することを試みた。マグネシウム合金は AZ80 合金 (Al: 8.2, Zn: 0.56, Mn: 0.44 (mass.%)) であり、市販押し丸棒材を直径 42 mm, 厚さ 30 mm に切断したものを用いた。アルミニウムには純度 99.7 mass% の鋳造材を用い、直径 45 mm, 厚さ 3 mm とした。押し出の前に、マグネシウム合金に 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 にダイス形状を模式的に示す。Fig.2 (a) に示したダイス角 θ 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。Fig.1 に示したように、予熱したコンテナ内に室温のマグネシウム合金とアルミニウムを重ねて置き、その上に同じく予熱したダイスを重ね、さらにその上に同じく予熱したパイプ 3 本とさらに室温のパイプ 3 本を積み重ねて置いた。予熱温度はいずれも 250°C である。押し出用試料をコンテナ内に入れた後、試料とコンテナの温度が同じになるように 30 分保持し、さらに 2°C/min で所定の押し出温度まで昇温して、30 分後にパイプを介して試料を後方に押し出した。押し出温度 310°C, 押し出速度 10 mm/min, 押し出加工率 92% の条件を用いた。

丸棒状に押し出した試料を、先端から長手方向 10 mm ごとに横に切断し、アルミニウム被覆層厚さの測定及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 箇所を無作為に選んで被覆層厚さを測定し、それらの平均値を求めた。

一方、基材の組織観察に関しては、押し出材先端部、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、ピクリン酸 32 ml, 酢酸 20 ml, 蒸留水 20 ml, エチルアルコール 18 ml の混合液を用いてエッチング処理を行い、光学顕微鏡観察を行った。また、上記 3 箇所の試料において面積等価直径法及び求積法を用いて基材の結晶粒径の測定を行った。

押し出材の材質試験として、曲げ試験、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

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約 45°C/min の速度で試験片を加熱し、接触温度計でモニターした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。

耐食試験では、アルミニウム被覆マグネシウム押し出材、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押し出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。マグネシウム押し出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及びアルミニウムについてはそれぞれ 240 番のエメリー紙で表面を研磨し、押し出材と同程度の表面積が水溶液に触れるようにマスキングを施した状態で用いた。被覆の耐久性を調査するため約 4 日間連続して測定を行った。また、腐食試験終了後の試料に対して表面観察などの追加的調査を行わなかったため、腐食生成物の除去に特段の関心は払わなかった。

3. 研究成果

3-1 被覆層厚さに及ぼすダイス角の影響

押し出材の横断面の写真を Fig.3 に示す。ダイス角は $\theta=20^\circ$ である。押し出材の円周方向に対して均一にアルミニウムが被覆されていることが分かる。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現れておらず界面は健全であることから、熱間押し出によりマグネシウム合金をアルミニウム被覆することが可能であることが示された。

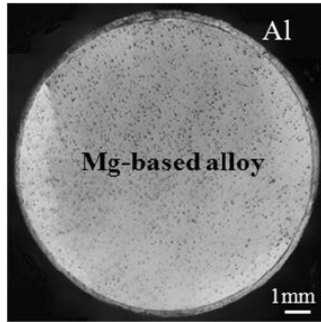


Fig. 3. Cross-sectional picture of sample extruded with $\theta=20^\circ$.

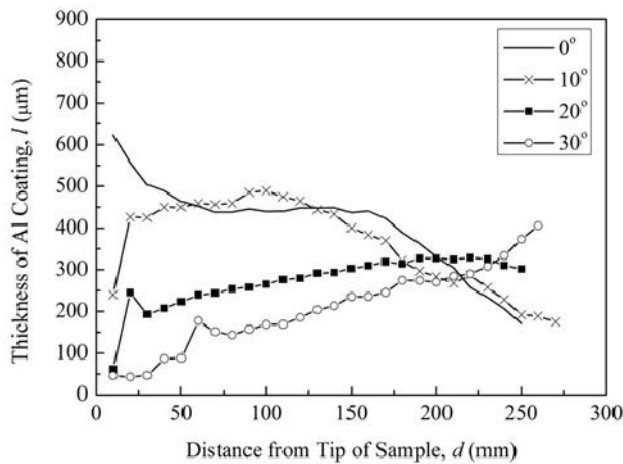


Fig. 4. Change of thickness of aluminum coating layer with respect to the distance from the tip of the samples extruded with different die angles.

押出距離に対するアルミニウム被覆厚さの変化を Fig.4 に示す. ダイス角が小さいときには ($\theta=0, 10^\circ$), 被覆層は押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 ($\theta=30^\circ$) 逆に徐々に厚くなった. ダイス角 20° のときに, 被覆層厚さは約 $200\sim 300\ \mu\text{m}$ でほぼ一定となった.

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及び時効処理を施した後の組織では, 押出前の初期組織の粒径は約 $20\ \mu\text{m}$ であった. 押出材の横断面及び縦断面の FE-SEM 像を Fig.5 に示す. これはダイス角 $\theta=20^\circ$ の押出材の組織である. 横断面と縦断面の写真から押出材の組織は等軸粒からなっていることが分かり, その粒径は約 $2.6\ \mu\text{m}$ であった. これは, 再結晶による結晶粒微細化によるものと考えられる. また, 押出材の組織において, 微細な析出物が粒界に

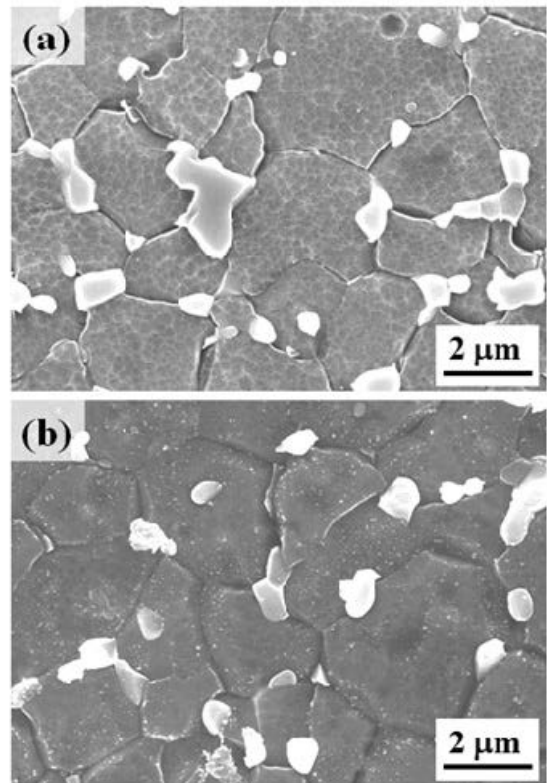


Fig. 5. FE-SEM images of extruded sample taken from the middle part in length of the extruded bar: (a) cross-section, (b) longitudinal-section.

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. 全てのダイス角の押出材において粒径は同程度であり, 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示された. また, 押出材の長手方向の位置に対する結晶粒径の変化を調査するため, 先端部, 中央部, 終端部における平均粒径を測定したところ, それぞれ $3.0\ \mu\text{m}$, $2.5\ \mu\text{m}$, $2.6\ \mu\text{m}$ となっており, わずかではあるが先端部において粒径が大きくなっていた. これは, 先端部特有の加工挙動に起因すると考えられる. すなわち, 押出開始時にダイス穴近傍においてピレット材はあまり大きな断面縮小を受けずに押し出されるので, 定常状態で押し出される他の部分と比べて先端部では加工率が低い. その結果, 再結晶粒微細化の程度がやや低くなったものと考察される.

3・3 押出材の耐食性

Fig.6 に, HCl 水溶液中に浸漬した際の質量減少挙動を

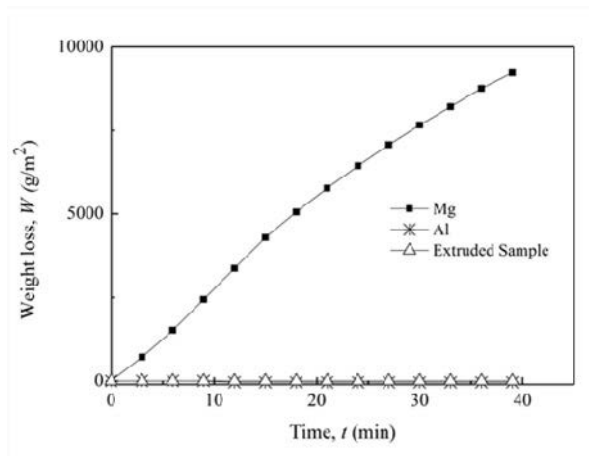


Fig. 6. Weight loss versus immersion time in 5.0 mass% HCl aqueous solution at room temperature.

示す。マグネシウム合金は浸漬した直後から水溶液中に激しく溶け出し始めるが、アルミニウム被覆が施されている押出材は全く溶解していない。この押出材の質量減少量は、図中に示したアルミニウムの質量減少量とほぼ同程度である。つまり、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を示している。

マグネシウム合金押出材の耐食性をより厳しくかつ正確に評価するために、4日連続で腐食電位測定を行った。その結果を Fig.7 に示す。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-0.7V, 約-1.6Vであった。一方、押出材の電位はアルミニウムと同じ約-0.7Vを4日以上安定して示している。このことから、本マグネシウム合金押出材は健全なアルミニウム被覆を有していることが分かる。

3・4 押出材の機械的特性

室温の曲げ試験片における接合界面の観察結果を Fig.8 に示す。これらは曲げ試験における引張側の接合界面である。本押出材の基材と被覆層の間には金属間化合物層が形成していることを Fig.4 で述べたが、破面から離れた位置 (Fig.8 (a)) においては化合物層が横割れを起こし、破面近傍 (Fig.8 (b)) では裂けるような縦割れを起こしている。これらの観察結果から、曲げ変形の初期において金属間化合物層が曲げ応力によって横割れを起こし、その後さらに曲げ変形が進むとその割れを起点として試験片が曲げ破壊したものと推察される。Fig.8 (b)に見られる縦割れは、

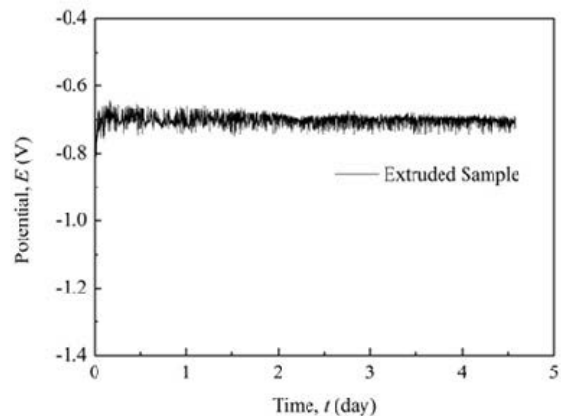


Fig. 7. Electrical potential changes with respect to immersion time in 3.0 mass% NaCl aqueous solution at room temperature.

破断の衝撃により破面近傍の金属間化合物層が接合界面に沿って割れたものと推察される。

高温での曲げ試験片の接合界面を観察した結果を Fig.9 に示す。Fig.9 の(a)と(b), (c)と(d), (e)と(f)は、それぞれ100°C, 200°C, 300°Cでの曲げ試験温度の試料である。(a), (c), (e)は引張側の接合界面, (b), (d), (f)は圧縮側の接合界面を示している。引張側では写真の上部がアルミニウム、下部がマグネシウム合金となっており、圧縮側では上部がマグネシウム合金、下部がアルミニウムとなっている。100°Cでは室温の時と同様に金属間化合物層に亀裂が入っている。また、200°Cにおいても同様に亀裂が観察されたが、100°Cの試料より亀裂の数が少なく、300°Cまで温度を上げると金属間化合物層に亀裂は入っておらず、十分に延性を持って曲げられたといえる。また、圧縮側と引張側とで比較すると、試験温度200°C以下のとき圧縮側では金属間化合物層が約45°方向にせん断破壊し、隣接する破片が重なるように配列しているのに対し、引張側では金属間化合物層の破片の配列は直線的な状態で保たれている。このとき、圧縮側および引張側のいずれにおいても金属間化合物層の破片の間に空隙は観察されず、そこはアルミニウムで埋められている。一方、試験温度300°Cのときには、いずれの側でも金属間化合物層に亀裂は認められず、引張側では直線的に伸び、圧縮側では押されて湾曲している。すなわち、このアルミニウム被覆したマグネシウム合金押出材は300°C以上で塑性加工が可能である。

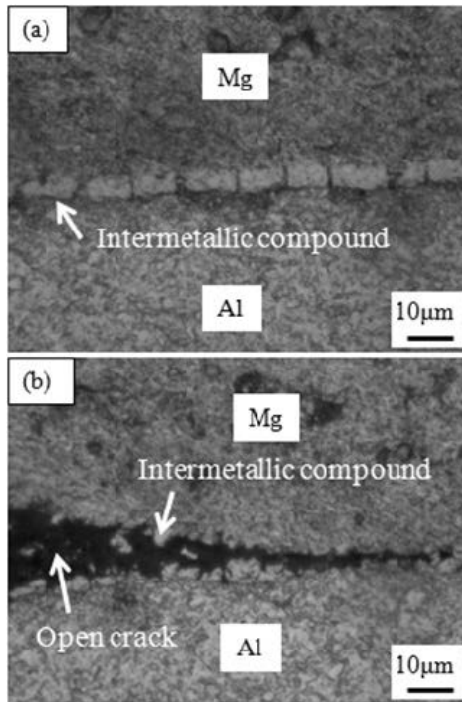


Fig. 8. Micrographs of intermetallic compound in the fractured sample: (a) far from the fracture point, (b) near the fracture point.

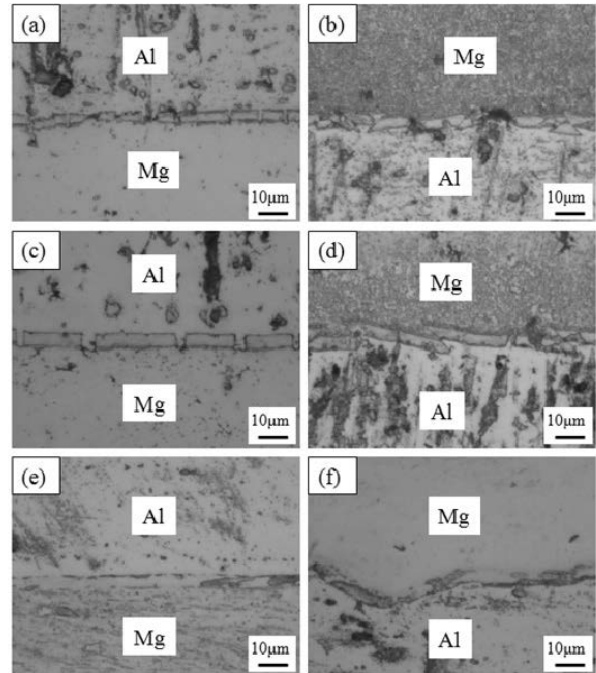


Fig. 9. Micrographs of intermetallic compound in the samples after bending test at 100°C for (a) and (b), 200°C for (c) and (d), 300°C for (e) and (f). Figures (a), (c) and (e) correspond to the tension side, while figures (b), (d) and (f) are the compression side.

4. 結論

マグネシウム合金表面にアルミニウム被覆をする方法として熱間押出法を提案し、得られた材料の耐食試験、曲げ試験、引張試験を行った結果、以下の結論を得た。

- (1) マグネシウム合金ピレットとアルミニウム板を重ねて押し出すことにより、マグネシウム合金の表面をアルミニウムで被覆できる。
- (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材はアルミニウムと同様の優れた耐食性を示す。
- (4) 押出材は室温での曲げ試験では破断したが、100°C以上では良い曲げ成形性を示した。ただし、被覆界面に形成した金属間化合物層に亀裂が生じた。曲げ試験温度 300°C以上では金属間化合物層が延性を示し、本押出材は優れた塑性加工性を有する。

参考文献

- 1) M.Takaya: *JILM*, Vol.50 (2000) pp.567–576.
- 2) Y.Chino, M.Mabuchi: *JILM*, Vol.51 (2001) pp.498–502.
- 3) M.Kohzu: *JILM*, Vol.54 (2004) pp.493–498.
- 4) H.Yang, X.Guo, G.Wu, W.Ding, and N.Birbilis: *Corrosion Science*, Vol.53 (2011) pp.381–387.
- 5) A.Hasumi, Y.Itoi and E.Sato: *JILM*, Vol.30 (1980) pp.432–436.
- 6) H.Asada, K.Iwasaki: *JILM*, Vol.10 (1960) pp.49–54.
- 7) 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.
- 8) 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.
- 9) H.Pokhmurska, B.Wielage, T.Lampke, T.Grund, M.Student, and N.Chervinska: *Surf. and Coat. Technol.*, Vol.202 (2008)

pp.4515–4524.

10) M.Parco, L.Zhao, J.Zwick, K.Bobzin, and E.Lugscheider:
Surf. and Coat. Technol., Vol.**201** (2006) pp.3269–3274.

11) Y.Gao, C.Wang, H.Pang, H.Liu and M.Yao: *Appl. Surf. Sci.*,
Vol.**253** (2007) pp.4917–4922.

12) 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.

13) Y.Harada, H.Kosugi, S.Maki, M.Umemura and
E.Nagashima: *Mater. Sci. FORUM* Vols.419–422 (2003)
pp.963–968.

14) I.Shigematsu, M.Nakamura, N.Saitou and K.Shimajima: *J.*
Mater. Sci. Lett., Vol.**19** (2000) pp.473–475.

15) M.Mino: *SFJ*, Vol.**42** (1991) pp.811–814