

マグネシウム合金部品の耐食性向上に関する研究

三井由香里・石黒輝雄・佐野正明・八代浩二

Improvement of Corrosion Resistance of Magnesium Alloy

Yukari MITSUI, Teruo ISHIGURO, Masaaki SANO and Koji YATSUSHIRO

要 約

近年軽量化部材として期待されているマグネシウム合金材料について、自動車部品等への適用拡大に向け、材料の弱点である耐食性を向上させるための検討を行った。圧延材料およびダイカスト材料のマグネシウム合金を用いて水熱処理方法による表面処理を検討したところ、いずれの材料においても耐食性が向上することが確認でき、特にダイカスト材料では低温条件でも良好な耐食性を示した。また材料により処理サンプルが異なる色調を呈することがわかった。

1. 緒 言

マグネシウムは、金属の中で最軽量、高い比強度、振動吸収性、リサイクル性、放熱性、電磁シールド性、切削性などに優れ、埋蔵量も豊富であるなど、様々な特長を有する。特に軽量性を活かして、工業製品の軽量化部材としての利用に期待が大きい。たとえば自動車業界では、CO₂削減が緊急課題であり、燃費・性能向上のため、マグネシウム合金部品の適用拡大に注目している。

一方、マグネシウムは、燃えやすい、錆びやすいという欠点があり、またアルミニウムに比べて、高温強度や耐食性が劣る。このことが実用性を妨げており、生産量もアルミニウムの1%程度に甘んじている要因である。マグネシウム合金の活用を拡げるためには、過酷な環境下（高温・高湿・振動）で使用される自動車部品などにおいても、難燃性および耐食性向上と疲労強度の確保が必要である。

これらの課題を克服し、マグネシウム合金の適用範囲が拡大されれば、自動車業界をはじめとして、産業界に大きな効果をもたらすと考えられる。そこで本研究では、マグネシウム合金の各種産業への適用拡大に向け、耐食性を向上させる表面処理方法の確立を目的とした。これまで実施した研究結果では、AZ61材に対して水熱処理

を施すことで表面に酸化皮膜が形成し、耐食性向上が得られることが判明している。本報では既報¹⁾³⁾を基に、種々のマグネシウム合金材に対する水熱処理について検討を行った。

2. 実験方法

2-1 供試材

水熱処理用の試験片には板材としてAZ31材およびAZ61材、ダイカスト材としてAZ91DおよびAE系材を用いた。各材料の化学成分を表1に示す。試験片のサイズは100×25 mmとし、厚さは板材が1.0 mm、ダイカスト材は2.0 mmとした。水熱処理前の試験片の清浄化については、エタノールを用いて軽く拭き取る程度とした。

2-2 水熱処理

水熱処理は試験片を圧力容器内で水蒸気処理を施す方法である。今回はオートクレーブを用いて処理を行った。図1にオートクレーブの外観および圧力容器内部の写真を示す。処理条件は温度110～160℃、相対湿度100%、飽和水蒸気圧とし、処理時間を1時間とした。表2に処理条件を示す。

表1 供試材の化学成分 (%)

	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Fe	Ni	Mg
AZ31	2.8~3.5	0.6~1.4	0.2≤	≤0.1	≤0.05	≤0.005	≤0.005	REM.
AZ61	6.01	1.10	0.22	0.04	0.01			REM.
AZ91D	9.0	2.0	0.1		≤0.03	≤0.005	≤0.002	REM

AE系材についてはオリジナル材料のため表示しない



図1 オートクレーブ (左: 外観 右: 圧力容器内部)

表2 水熱処理条件

温度 (°C)	相対湿度 (%RH)	圧力 (MPa)	処理時間 (h)
110	100	0.1433	1
120		0.1985	
130		0.2701	
140		0.3614	
150		0.4760	
160		0.4883	

2-3 測色

水熱処理を施した各試験片について色味を評価するため測色試験を行った。測定にはコニカミノルタジャパン(株)製分光測色計CM-5を使用し、L*a*b*表色系で色彩評価を行った。

2-4 耐食性試験

水熱処理試験片について耐食性を評価するため塩水浸漬試験を行った。試験液は5 wt%塩化ナトリウム水溶液とし、20°Cに保った室内で72時間の試験を行った。

3. 結果

3-1 水熱処理

それぞれの材料について水熱処理を行った試験片の写真を図2(a)～(d)に示す。なおそれぞれの写真の上に記した数字は水熱処理温度を示す。(a)および(b)の圧延材では120°Cの処理温度までは受入状態に見られた金属光沢が大部分で認められるが、(c)および(d)のダイカスト材では120°Cという低温で処理した場合にも受入状態のような金属光沢は見られず、処理によりほぼ全面に色調変化が認められた。

また既報¹⁾に示したように、AZ61材を水熱処理することで表面に水酸化皮膜 Mg(OH)₂ が生成することがわかっている。図等には示していないが、図2のそれぞれ試験片において赤外分光分析等の測定により試験片表面の水酸化物の生成を確認している。

これら図2の外観写真および水酸化物の生成から、(a)～(d)のいずれの材料においても水熱処理により、試験片表面に酸化皮膜処理が出来たことが示唆された。

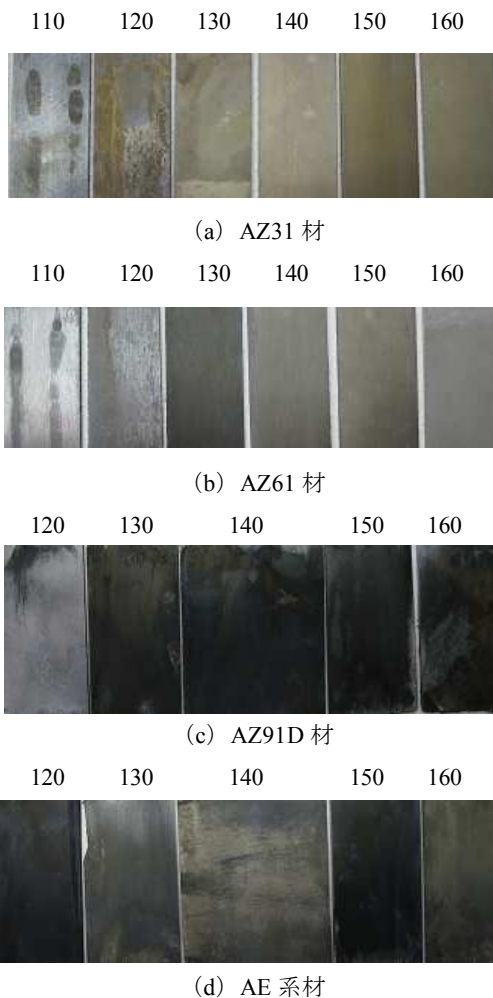


図2 水熱処理試験片

3-2 測色評価

水熱処理を施した試験片について、まず明度L*の測定結果を図3に示す。いずれの試験片においても水熱処理後に明度が減少していることがわかる。3-1で示した外観写真と比較すると、特にAZ91D材の場合などは黒色の色調を呈していることがL*測定値からも確認できる。一方、AZ31材では他の材料と比較していずれの処理温度でもL*は高めの値を示しており明るい色調であることがわかる。

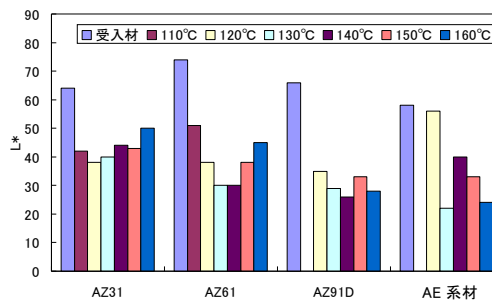


図3 水熱試験片の測色結果 (L*)

次に水熱処理試験片の色むらを評価するため、各試験片につき5箇所（左上，右上，中心，左下，右下）の測色を行い、基準試料（白色板）との色差をそれぞれ測定した。5点の色差のばらつき（標準偏差）を色むらとして評価することとした。その結果を図4に示す。この結果からダイカスト材料の試験片の方が圧延材料に比べて色むらが大きい傾向にあることがわかる。圧延材料の水熱処理試験片では、低温では外観からも皮膜の形成が不十分な様子が見られるように色むらも大きい。高温側では比較的均一な色調を呈していることが示された。

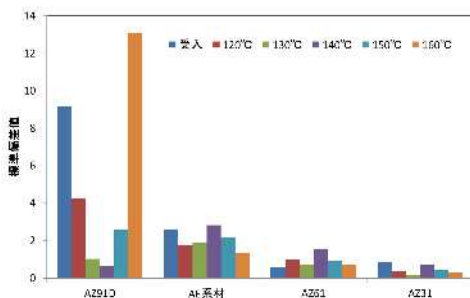


図4 水熱試験片の測色結果（色むら）

3-3 耐食性評価

水熱処理試験片について塩水浸漬試験後の写真を図5 (a)～(d)に示す。試験片は一部をマスキングし試験液に浸漬されないようにした。写真は浸漬部とマスキング部を比較して腐食状態を明瞭に示すようにした。また3-1と同様に、それぞれの写真の上に記した数字は水熱処理温度を示し、写真の一番左部分に示したM部はマスキング部分を、D部は塩水浸漬部分を表す。

まず、(a) AZ31 圧延材では水熱処理温度 110°C～140°Cの試験片（以下“110～140°C試験片”などと表記）は受入材と同様に全面腐食している様子が見られ、白色腐食性生物が生成していた。一方 150～160°C試験片では若干の変色が見られるものの良好な耐食性が認められた。

(b) AZ61 圧延材では受入材および 110～140°C試験片までは試験片の全体的に腐食している様子が見られた。ただし (a) AZ31 材が全面腐食の様子だったのに対して、(b) AZ61 材では点状腐食が多く認められ、腐食形態に差異が見られた。また (b) の 150°C試験片については 110～140°C試験片よりも耐食性が良好であったが若干の点状腐食が発生していた。これらに対して 160°C試験片では試験による変化は見られず良好な耐食性であると言えた。

(c) AZ91D ダイカスト材では受入材では全面白色腐食を生じていたが、水熱処理試験片ではいずれも若干の変色は見られるものの明確な腐食生成物の生成は無く、

耐食性が良好である様子が認められた。

最後に (d) AE 系材については、受入材および 120°C試験片では全面白色腐食が生じていた。一方 130°C以上の処理試験片では若干の変色はあるものの明確な腐食の発生は見られなかった。

これらの結果から、圧延材料 (a) および (b) の耐食性試験結果の傾向は類似しており、150°C以上の水熱処理により良好な耐食性が得られることが示唆された。またダイカスト材料 (c) および (d) の試験結果も似た傾向を示し、ダイカスト材料では低温の水熱処理条件であっても良好な耐食性が得られることがわかった。特に AZ91D では 120°Cという低温処理であっても顕著に耐食性の向上が得られた。

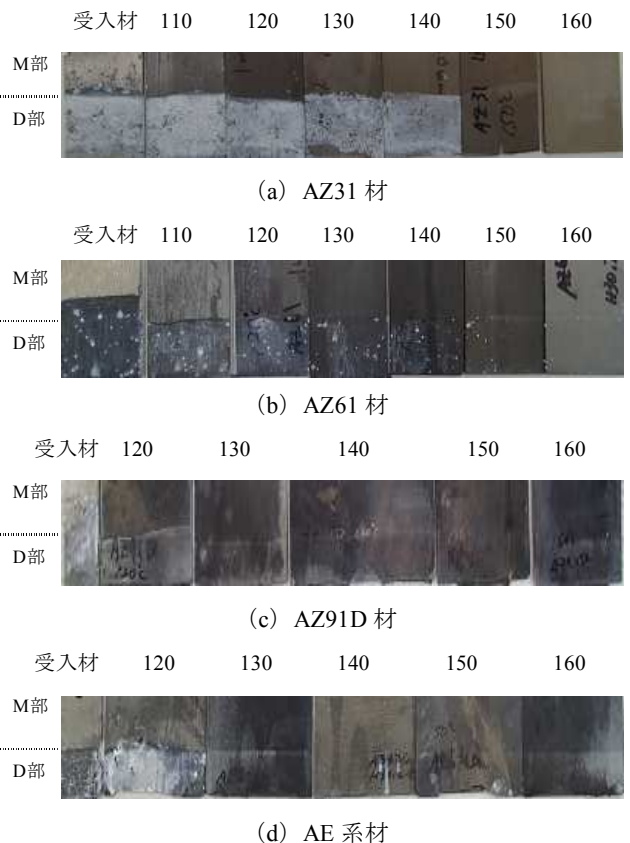


図5 耐食性試験結果

4. 結言

マグネシウム合金の耐食性向上に向け、水熱処理方法による表面処理について検討した。

- (1) 圧延材 (AZ31 材, AZ61 材) およびダイカスト材 (AZ91D, AE 系材) を試験片として用いて水熱処理を行い、水酸化マグネシウム皮膜の形成が見られた。
- (2) 圧延材の水熱処理試験片について、高温側の処理温度では比較の色むらが少なく均一な皮膜が形成

した.

- (3) ダイカスト材の水熱処理試験片では黒色の色調を呈し、また比較的色彩むらが大きかった.
- (4) 圧延材の水熱処理試験片では 150℃以上の処理温度の場合、良好な耐食性が得られた.
- (5) ダイカスト材の水熱処理試験片では、低温の処理温度でも良好な耐食性が得られた.

参考文献

- 1) 鈴木大介他：軽量化用機能材料の高機能化技術の開発、山梨県工業技術センター研究報告、No.29, pp. 1-6 (2015)
- 2) 鈴木大介他：軽量化用機能材料の高機能化技術の開発、山梨県工業技術センター研究報告、No.28, pp. 24-28 (2014)
- 3) 鈴木大介他：軽量化用機能材料の高機能化技術の開発、山梨県工業技術センター研究報告、No.27, pp. 28-32 (2013)