

マグネシウム合金部品の耐食性向上に関する研究（第2報）

三井由香里・石黒輝雄・佐野正明・八代浩二

Improvement of Corrosion Resistance of Magnesium Alloy (2nd Report)

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について実用化を見据えて検討を行った。水熱処理前の試験片の清浄度合いは皮膜形成や耐食性に影響しないため実用性の面で作業効率に有利であることが示唆された。水熱処理の前処理として機械加工を施すことで耐食性に影響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拓げるためには、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、AZ91D等のダイカスト材およびAZ31材等の圧延材に対して水熱処理を施して酸化皮膜を形成し、耐食性や色調・色むらなどについて確認した。本報では既報¹⁾³⁾を基に、水熱処理の実用化を見据えて検討を行った。

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1.0 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

水熱処理は試験片に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.



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

条件	温度 (°C)	相対湿度 (%RH)	圧力 (MPa)	処理時間 (h)
①	130	100	0.2701	1
②				3
③	140		0.3614	1
④				3
⑤	150		0.4760	1
⑥				3

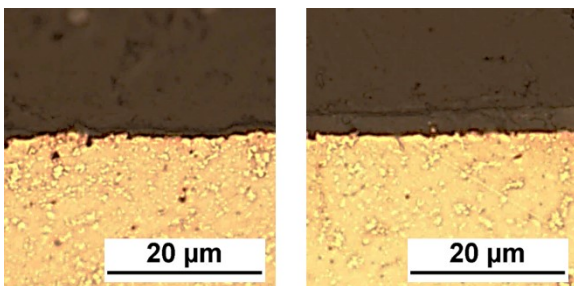
2-4 耐食性試験

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. 結果および考察

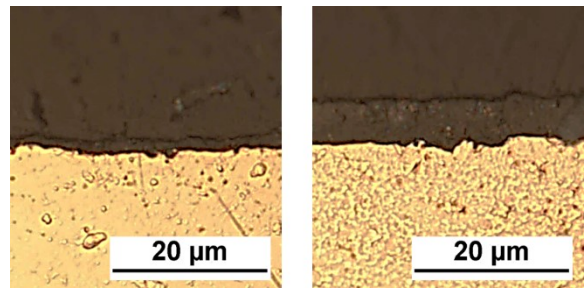
3-1 水熱処理時間の検討

AZ31 材について表2の条件で水熱処理を行った試験片の断面写真を図2に示す。既報^{1),4)}に示したように、マグネシウム合金材を水熱処理することで表面に水酸化マグネシウム皮膜 $Mg(OH)_2$ が生成することを確認している。水熱処理時間と試験片表面の水酸化マグネシウム皮膜の膜厚の関係を図3に示す。この結果から、①、③、⑤または②、④、⑥のように処理時間が同一の場合、処理温度の上昇とともに皮膜厚が増大することがわかる。また処理温度が同一の場合、例えば⑥の試験片では⑤の約3倍の膜厚があり、処理時間に比例して皮膜が形成されることが確認された。



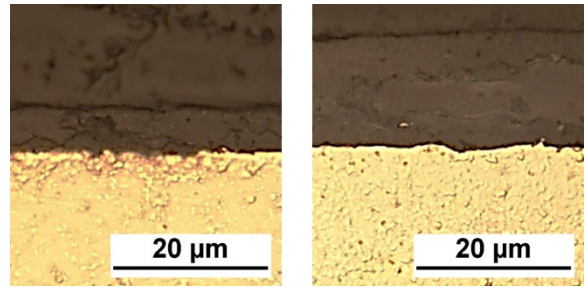
処理条件①

処理条件②



処理条件③

処理条件④



処理条件⑤

処理条件⑥

図2 水熱処理試験片の断面写真

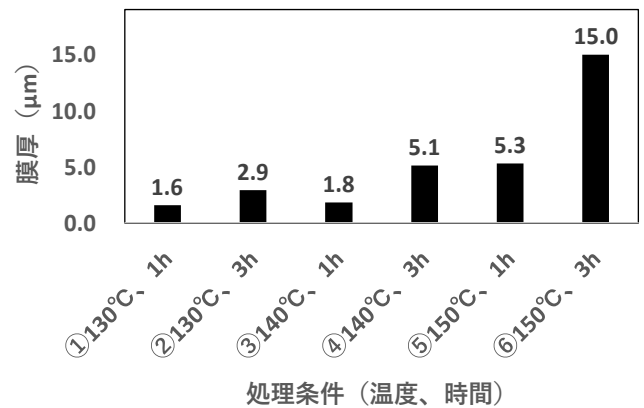


図3 処理条件と膜厚の関係

3-2 試験片表面の清浄度が水熱処理に与える影響

試験片をアセトン中で5分間の超音波洗浄したものゝ試験片A (清浄) とし、洗浄後の表面に鉱物油を塗布したものを試験片B (油塗布) とした。そして表1の条件① (130°C, 1時間) および⑥ (150°C, 3時間) で水熱処理を行った。水熱処理後の試験片BについてFTIRで測定したところ、いずれの処理温度の場合も表面に油の残留を示すスペクトルが検出された。図4に条件①130°Cの場合についてFTIRスペクトルを示す。また試験片A・Bは膜厚を測定したところほぼ同等だった (図4)。また耐食性評価についてもほぼ同等と言えた。図5に条件①130°Cの場合について耐食性試験前後の写真を示す。これらのことから、水熱処理前の表面清浄度は大きな影響がないことが示唆され、低温短時間の処理条件 (条件①) でも

高温長時間の処理条件（条件⑥）でも同様の傾向を示した。よって、ダイカストなどの加工後の製品に水熱処理を施す場合、油除去のための洗浄を行う必要はないと判断でき、作業効率やコスト面で非常に有利であると考えられる。

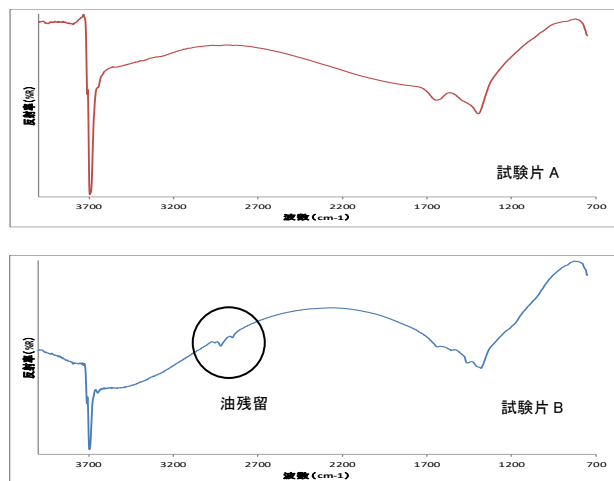


図3 水熱処理後の試験片のFTIRスペクトル
(上；試験片A, 下；試験片B)

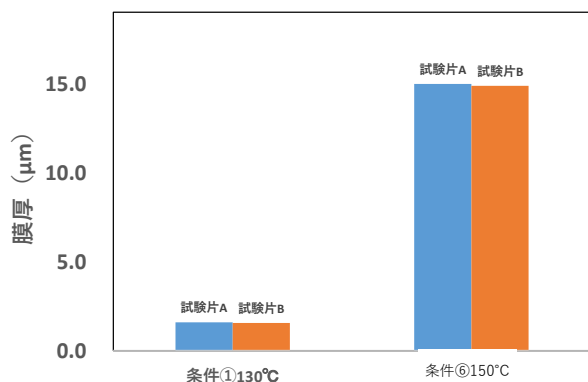


図4 試験片の清浄度合いと膜厚

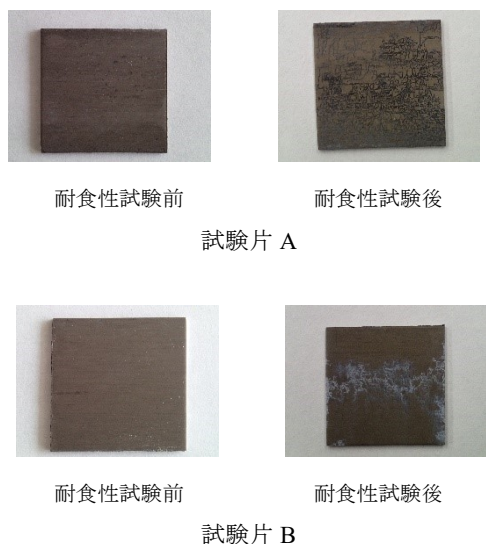


図5 試験片の清浄度合いと耐食性

3-3 水熱処理の前処理の検討

水熱処理による酸化皮膜形成における安定性や耐食性への前処理の効果について検討を行った。水熱処理前の試験片に対して塑性ひずみ付与する前処理として研磨加工、サンドブラスト加工、および鏡面仕上げ加工を施した。研磨加工にはエメリーペーパー（#2000, #320）を用い、サンドブラスト加工にはアルミナをメディアとして用いた。また鏡面加工についてはエメリーペーパーで研磨加工後にバフ研磨を行い鏡面仕上げとした。

試験片にそれぞれの前処理を施した後、表1の条件③140°C、1時間の水熱処理を行った。さらに水熱処理試験片について塩水浸漬試験を行い耐食性を評価した。前処理加工後、水熱処理後、さらに耐食性試験後のそれぞれの試験片の写真を図6に示す。

前処理	水熱処理前	水熱処理後	耐食性試験後
なし			
研磨 #2000			
研磨 #320			
サンドブラスト			
鏡面仕上げ			

図6 前処理を施した試験片の耐食性試験結果

図6の結果には比較のため、試験片のみの耐食性試験結果および、前処理なしで水熱処理を行った試験片の耐食性試験結果を併せて示した。まず水熱処理を行うことで耐食性は非常に向上する様子がよくわかる。前処理を行わない試験片に比べて、サンドブラスト加工を施した試験片では耐食性がより良好であることが確認できた。研磨加工では#2000の方がやや良好である様子が見られたが、いずれも前処理しない場合と有意な差異が認められるとは言えなかった。一方鏡面仕上げ加工の場合は、前処理なしの場合よりも耐食性が低下した。これらの結果を表2にまとめたが、マグネシウム合金に機械加工処理を施すことで、その後に水熱処理を行うと、耐食性に影響することが示唆された。

開発, 山梨県工業技術センター研究報告, No.27, pp. 28-32 (2013)

- 4) 三井由香里他：マグネシウム合金部品の耐食性向上に関する研究, 産業技術センター研究報告, No.1, pp. 31-34 (2018)

表2 耐食性に対する前処理の影響

	前処理	耐食性	
a	なし	-	
b	研磨 (#2000)	△	aと有意差なし
c	研磨 (#320)	△	aと有意差なし
d	サンドブラスト	○	aよりも良い
e	鏡面仕上げ	×	aよりも悪い

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。得られた結果は以下のとおりである。

- (1) AZ31 圧延材を試験片として用いて諸条件により水熱処理を行い、水酸化マグネシウム皮膜の膜厚が処理時間に比例して増大することが確認された。
- (2) 水熱処理前の試験片について、油分付着等の表面清浄度合いは水熱処理特性に影響しないことが認められ、実際の製品加工現場で水熱処理を行う場合に、油分除去のための洗浄等を行う必要はないと思われる。
- (3) 水熱処理の前処理として機械加工を施すことで耐食性に影響することが示唆された。

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