

高性能マグネシウム合金の実用化に関する研究

鈴木大介・佐野正明・八代浩二・坂本智明・三井由香里・石黒輝雄・吉原正一郎^{*1}

Study on Practical Technology for High-performance Magnesium Alloy

Daisuke SUZUKI, Masaaki SANO, Koji YATSUSHIRO, Chiaki SAKAMOTO,
Yukari MITSUI, Teruo ISHIGURO and Shoichiro YOSHIHARA^{*1}

要 約

近年軽量化用部材として注目されているマグネシウム合金について、プレス加工のサイクルタイム短縮による生産性向上を目的とし、誘導加熱による急速短時間昇温を用いたプレス成型（曲げ加工）ならびに簡便な処理による耐食性向上を目的とした表面酸化処理の検討を行った。これにより、連続曲げ加工については簡易的な装置により、曲げ部外側に大きな亀裂を生じさせずに連続的な 90° 曲げ加工を達成することができた。また、表面酸化処理においては、より低温で効率の良い処理温度条件を検討し、適性温度を見いだすことができた。

1. 緒 言

近年、自動車や電子機器筐体などの軽量化部材として、マグネシウム合金の利用が期待されているが、冷間での塑性加工性が悪く、また非常に腐食しやすいため、工業的な利用拡大には解決すべき課題が多い。平成 24～26 年度に著者らが行った研究¹⁾³⁾で、誘導加熱装置を用いた急速短時間加熱による曲げ加工試験機により加工を行った場合、加熱温度は 400℃以上が望ましいことがわかった。また、加熱温度 450℃で 1 段目の予備曲げ加工を行い、2 段目に同温度で 180° の本曲げ加工を実施したところ、曲げ外周部で割れが発生することなく 180° 曲げが可能となった。更に、オートクレーブによる表面酸化処理を行ったところ、AZ61 合金展伸材の耐食性を向上させることがわかった。また、表面酸化処理前の試験片に対し、機械加工を施したものは未処理のものに比べて、より耐食性が向上する効果が認められた¹⁾。

そこで本研究では実製品を視野に入れ、誘導加熱装置を用いた急速短時間加工では連続曲げ加工について、更に表面酸化処理では最適な処理条件の検討を行った。

2. 実験方法

2-1 連続曲げ加工に関する検討

本試験における供試材は厚み 1 mm の AZ61 展伸材とした。供試材の化学成分を表 1 に示す。この供試材から 300×30 mm の短冊状試験片を切り出し、連続曲げ加工の検討を行った。図 1 に簡易的な連続曲げ加工装置を示す。装置は既存の材料試験機（株）島津製作所製 AG

S-H) とこれまでの研究¹⁾³⁾で用いた誘導加熱装置で構成されている。試験片は引張試験用チャックに装着し、一定速度で引き上げることで、下部に設置された楕円状の誘導加熱コイル、また材料試験機に取り付けたアルミフレームと V 型形状の曲げローラーにより、加熱と曲げ加工が連続的に行える構造になっている。これまでの研究¹⁾³⁾ から移動速度と加熱電源の出力はそれぞれ 400 mm/min, 275 V とした。次に、試験片を加熱させながら移動するときの電源出力と移動速度が試験片の温度分布に与える影響を定量的に捉えるために、サーモグラフおよび外観観察による評価を行った。実験に用いた装置を図 2 に示す。試験片は温度計測を行うために表面に黒体スプレーを塗布した。試験片は移動ステージ天板（図 2 (A)）から 5 mm 突き出して設置し、試験片の固定はアルミブロック（図 2 (B)）のみで行った。なお、サーモグラフは本実験を行う前に、熱電対と指示値が一致するように調整された非接触温度計を用いて校正を行っている。試験条件は、電源出力を 150, 185, 200, 220 V, 移動速度を 50, 70, 100, 120 mm/sec とし、それぞれの組み合わせについて実験を行った。加熱コイルは今後の連続曲げ加工への展開を考慮し、スリット状のコイル（図 2 (C)）を用いた。また、加熱コイルと試験片の間隙は 1 mm とし、加熱開始位置は移動方向から見た場合のコイル端部から 100 mm として実験を行った。

表 1 供試材の化学成分 (%)

Al	Zn	Mn	Si	Cu	Mg
6.01	1.10	0.22	0.04	0.01	REM.

*1 山梨大学

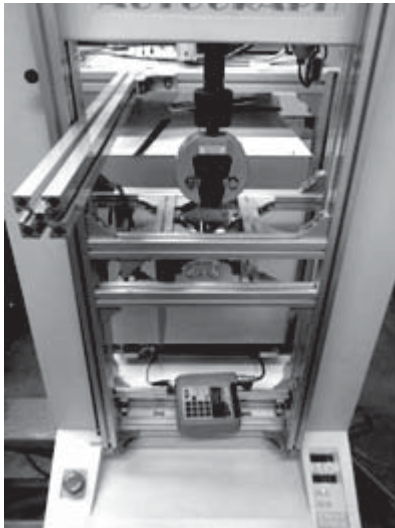


図1 簡易的な連続曲げ試験装置

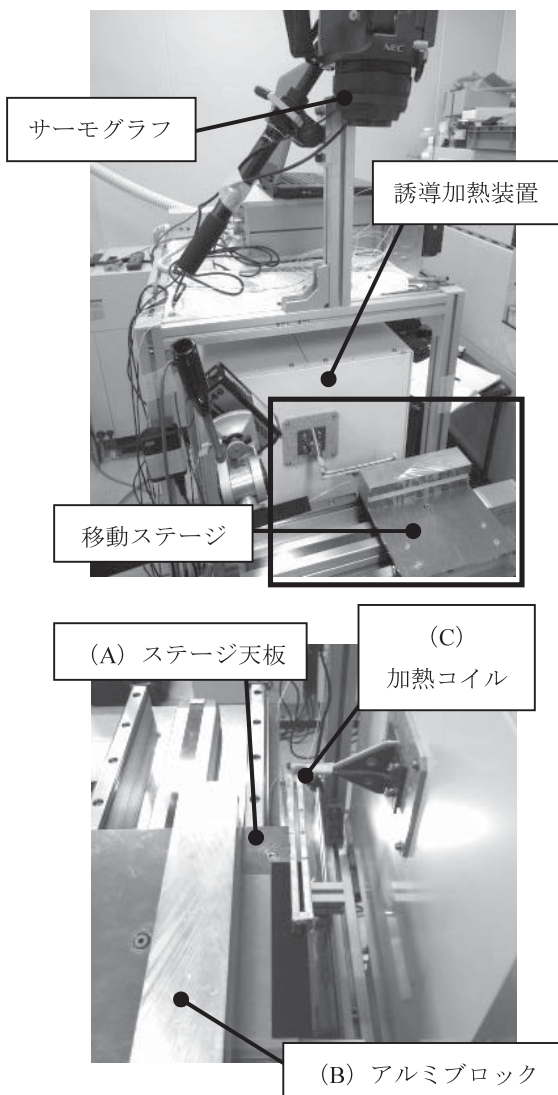


図2 実験装置外観（上）および黒枠部別視（下）

2-2 表面酸化処理

表面酸化処理の試験片は $50 \times 30 \times 1$ mm とした。表面酸化処理は、アセトンで超音波洗浄した試験片を超純水

と共にオートクレーブ内に配置したうえで密閉し、温度、湿度および圧力を変化させて行った。表面酸化処理条件を表2に示す。表面酸化処理後の試験片は、電子顕微鏡（日本電子（株）製 JSM-5310LV）による表面観察および測色計（コニカミノルタセンシング（株）製 分光測色計 CM-2600d）による色味の測定を行った。さらに、表面酸化処理後の表面抵抗率および処理前後の試験片の重量変化を測定し、最適な処理条件の検討を行った。

表2 表面酸化処理条件

試験片	温度 (°C)	相対湿度 (%RH)	圧力 (MPa)	処理時間 (h)
未処理	—	—	—	—
ST100	100	100	0.1013	1
ST110	110		0.1433	
ST120	120		0.1985	
ST130	130		0.2701	
ST140	140		0.3614	
ST150	150		0.4760	
ST160	160		0.4883	

2-3 大型放射光によるその場測定

高い回折強度が得られる大型放射光施設（SPring-8）の放射光を使用し、加熱中の AZ61 マグネシウム合金圧延板の結晶組織の変化についてその場測定を行った。

昇温速度や加熱温度、及び保持時間などがマグネシウム合金の組織変化に及ぼす影響について、回折プロファイルから再結晶挙動の検討を行った。

2-3-1 測定装置

加熱中の結晶組織の変化を調べるために、大型放射光施設（SPring-8）に設置されている原子力機構専用ビームライン BL22XU を利用した。試験片の加熱には BL22XU に設置されている赤外線ヒーターによるインライン高温付加装置を使用した。測定時、高温付加装置内はアルゴンガスで置換した。X線は板厚方向に入射し、2次元検出器 PILATUS300K を使用して回折環の観察を行った。検出器の露光設定間隔は1秒である。X線のエネルギーは30 KeVとし、入射スリットは 0.4×0.4 mm とした。

2-3-2 加熱条件

試験片の温度測定は、高温付加装置内の熱電対を試験片に接触させることで行った。

誘導加熱の急速，短時間加熱ならびに電気炉の加熱による影響を比較するため，昇温速度は約 2°C/sec（電気炉を想定），約 50°C/sec（高周波誘導加熱を想定）の 2 種類に設定した．また，これまでの研究報告¹⁾をもとに，加熱温度は 350，400，450°C の 3 段階とした．さらに，温度保持による影響を検討するため，加熱温度に到達後ただちに高温付加装置内で炉冷したものと，温度保持を 10 min 行ったものについて評価を行った．

3. 結果および考察

3-1 連続曲げ加工結果

図 4 に材料試験機を用いた簡易的な連続曲げ加工装置により加工した試験片を示す．試験片外観に黒く線上に観察されるものは，焼き付き防止潤滑材である．外観の観察結果からは曲げ部外側に大きな亀裂も認められず，連続的に 90° の曲げ加工が行えていることが確認できた．次に，試験片を移動させながら加熱したときの加熱状況について評価を行った．また，図 5 にサーモグラフで観察した各条件における温度分布結果を，表 3 に加熱条件と加熱後の試験片外観の観察結果について示す．ここでは[○]記号は外観観察にて溶融が認められないもの，[△]は部分的に溶融が認められたもの，[M]記号は溶融が認められたものとして表記を行った．また，各試験条件の表記については[移動速度]－[電源出力]とする．例として移動速度 70 mm/sec，電源出力 185 V の条件の試験片の場合，表記は 70-185 となる．

移動速度 70 mm/sec の試験片では，70-200，70-220 で加熱部分全域において溶融が認められた．同様に，50-185 においても加熱部分後半で溶融が認められたが，加熱部分の前半では溶融は認められなかった．50-150，70-185，100-200 において溶融が認められなかったコイル終端部から約 10 mm の位置における最高到達温度は，それぞれ約 400°C，350°C，380°Cであった．これまでの報告³⁾で成型に最適と考えられている温度は約 400°Cであり，50-150 は成型温度の観点からは良好であるものの，加熱距離が他条件に比べ短いため，連続的な成型を考慮した場合は曲げ機構などの配置などに制限が生じる可能性がある．一方，100-200 は到達温度が十分ではないが，加熱距離が最も長いため，比較的良好的な条件であると考えられる．100-220 および 120-220 では部分的にわずかな溶融が認められたものの，120-220 は試験片の移動方向で約 100 mm にわたり約 400°C以上を維持していることから，移動速度を若干上昇させるか，電源出力を下げることで溶融を抑えることが可能と思われる．

これらのことから，試験片を移動させながら加熱を行う場合の最適条件は，電源出力 200-220 V，移動速度 70

mm/sec 以上が望ましいと考えられる．また，部分的な加熱を行うことで，熱膨張の差や残留応力の解放に伴う試験片の反りが発生することが懸念されたが，加熱後の試験片はいずれの条件においても反りは生じていなかった．



図 4 簡易的な装置による連続曲げ試験結果

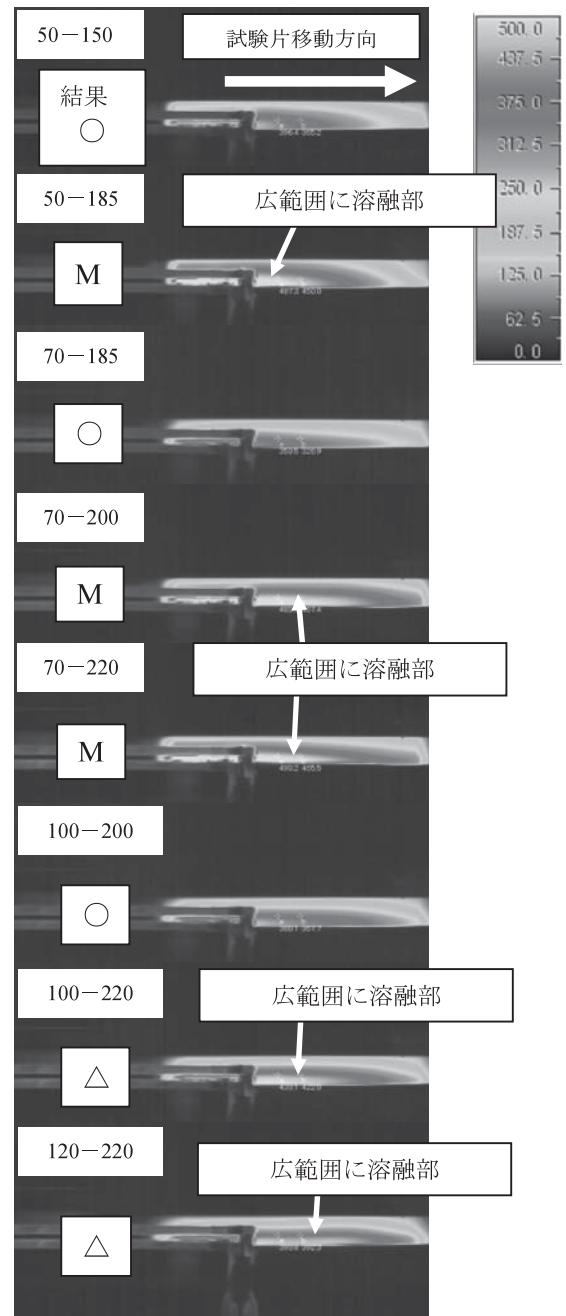


図 5 各条件における温度分布結果

表3 加熱条件および外観観察結果

移動速度 (mm/sec)	電源出力 (V)			
	150	185	200	220
50	○	M	/	/
70	/	○	M	M
100	/	/	○	△
120	/	/	/	△

3-2 表面酸化処理実験

図6に表面酸化処理後の電子顕微鏡写真を示す。未処理の試験片と比較して、100～130℃で処理した試験片は顕著な差異は見られない。一方、140℃以上では表面状態が変化している様子が見られ、皮膜の生成が示唆される。

次に、測色結果のうち明度 L*について図7に示す。未処理の試験片は金属光沢があるが、表面酸化処理試験片は120℃近辺から150℃まで徐々に茶色～黒色に近い色を呈し次第に色が濃くなっていくが、160℃では灰色を呈する。このことは明度 L*の値が150℃までは減少しているが、160℃でやや増加に転じていることからわかる。

また、表面酸化処理後の試験片の表面抵抗率および処理前後の試験片の重量変化を図8に示す。表面抵抗率は、130℃までの処理温度では抵抗率は低く未処理の場合と同程度であるが、140℃以上の処理温度では抵抗率が非常に高い値を示し、導電性が低くなっていることから酸化皮膜が形成され不動態化されつつあることが確認できる。

一方、重量変化については、処理温度が120℃以上では増加しており、温度が高いほど重量変化も大きい傾向がみられた。特に160℃では大きな重量変化を示しており、厚膜の酸化皮膜が形成されていることが示唆される。

これらの外観観察、抵抗率および重量変化などの結果から、試験片を140℃以上で処理することにより試験片表面に酸化皮膜が形成できることがわかった。より低温で効率よく表面酸化処理を行うには140℃が最も望ましいといえる。

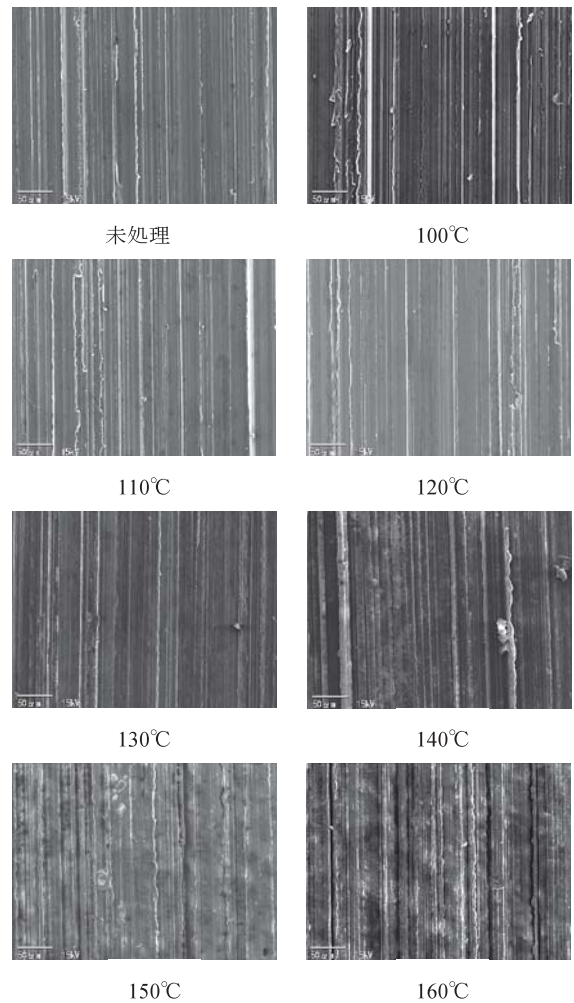


図6 電子顕微鏡写真（表面酸化処理後）

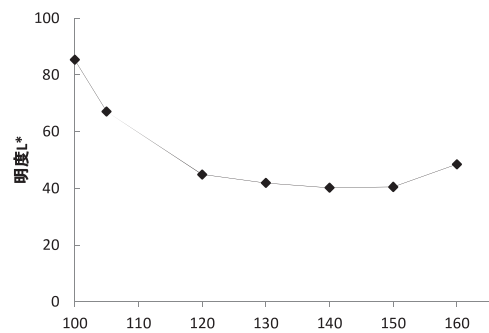


図7 測色結果

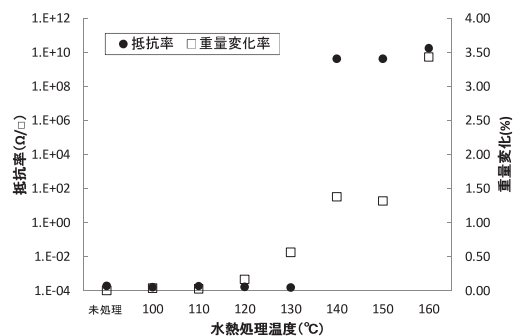


図8 表面抵抗率と重量の変化

3-3 大型放射光によるその場測定結果

3-3-1 温度保持時間による影響

図 9 に 400°C まで約 50°C/sec で加熱後、温度保持を行った試験片の回折プロファイルおよび回折環の変化を示す。ここで示す回折プロファイルならびに回折環は 400°C に到達した直後（加熱開始から 13 sec 後）を 0 sec とした際の、温度保持過程の 100, 150, 200 sec 各点のものである。

温度保持開始後 100 sec 後では各回折線に低角度側へのシフトが見られるものの、スポット化などの傾向は認められない。また、回折プロファイルでは検出が困難だった $Mg_{17}Al_{12}$ の 444, 550 および 721 回折線は、回折環では確認できる。このことから、加熱温度 400°C においては、温度保持開始後 100 sec 程度では β 相に大きな変化は生じないものと考えられる。

温度保持開始後 150 sec および 200 sec 後では、Mg の 102, 103 回折線が保持時間の経過とともにスポット化していく様子が観察された。また、 $Mg_{17}Al_{12}$ の回折線および回折環は温度保持時間の経過とともに消失することが観察された。

回折環のスポット化は結晶粒の成長により生じる。実験条件などにより左右されるが、結晶粒の大きさが約 10 μm を越えてくるとスポット化することが示されている。よって、本実験で加熱温度が 400°C の場合、温度保持開始後 100~150 sec の間に結晶粒は 10 μm 以上に成長したものと思われる。

3-3-2 加熱温度および昇温速度による影響

図 10 は昇温速度および加熱温度をそれぞれ変え、加熱温度到達直後を 0 sec とした際の、50, 100, 150 sec 経過時点における回折環である。昇温速度を一定にし、加熱温度を変化させた場合（図 10 (a), (b) ）、50 sec 経過時点ではいずれの条件においても大きな変化を認めることができなかった。100 sec 経過時、400°C の回折環では全体的にスポット化が見られ、 $Mg_{17}Al_{12}$ の回折環も消失を始めている。一方で、加熱温度 350°C の回折環には大きな変化は見られなかった。150 sec 経過時には両者ともに Mg の回折環がスポット化し、 $Mg_{17}Al_{12}$ の回折環は確認できないほど消失していた。

加熱温度を一定にし、昇温速度を変化させた場合（図 10 (b), (c) ）、50 sec 経過時点では昇温速度によらず回折環に大きな変化は見られなかったが、100 sec 経過時、昇温速度 50°C/sec の回折環はスポット化していないのに対し、2°C/sec の Mg 回折環 102, 110 のスポット化が始まっている。また、 $Mg_{17}Al_{12}$ の 444, 550, 721 回折環も消失しているように見受けられる。150 sec 経過時で 50°C/sec の回折環もスポット化が見られると

もに、 $Mg_{17}Al_{12}$ の回折環は両者で確認できないほどに消失していた。

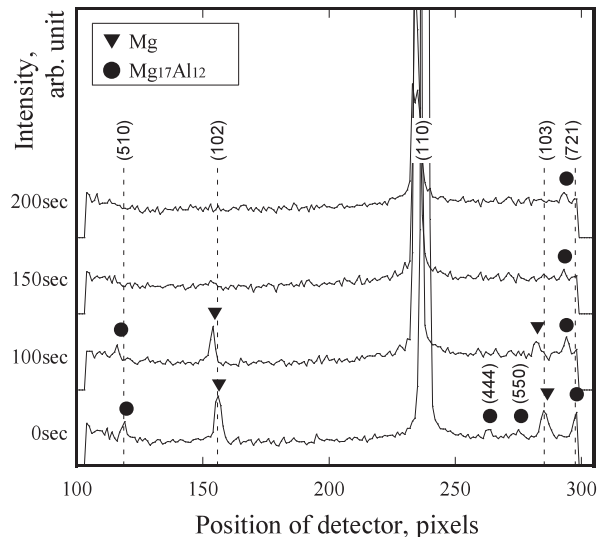
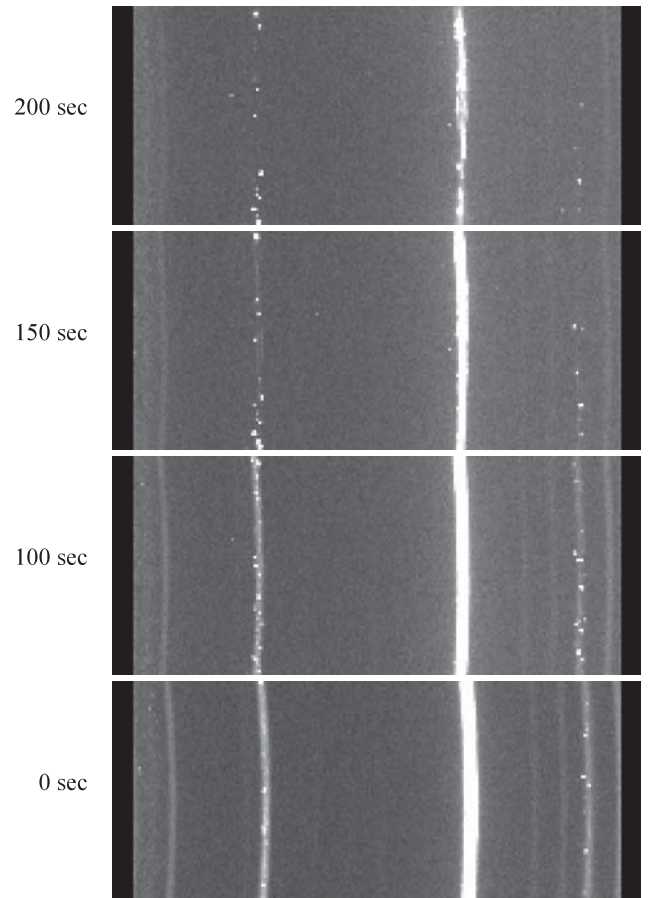


図 9 X 線回折プロファイルの観察 (400°C 保持)

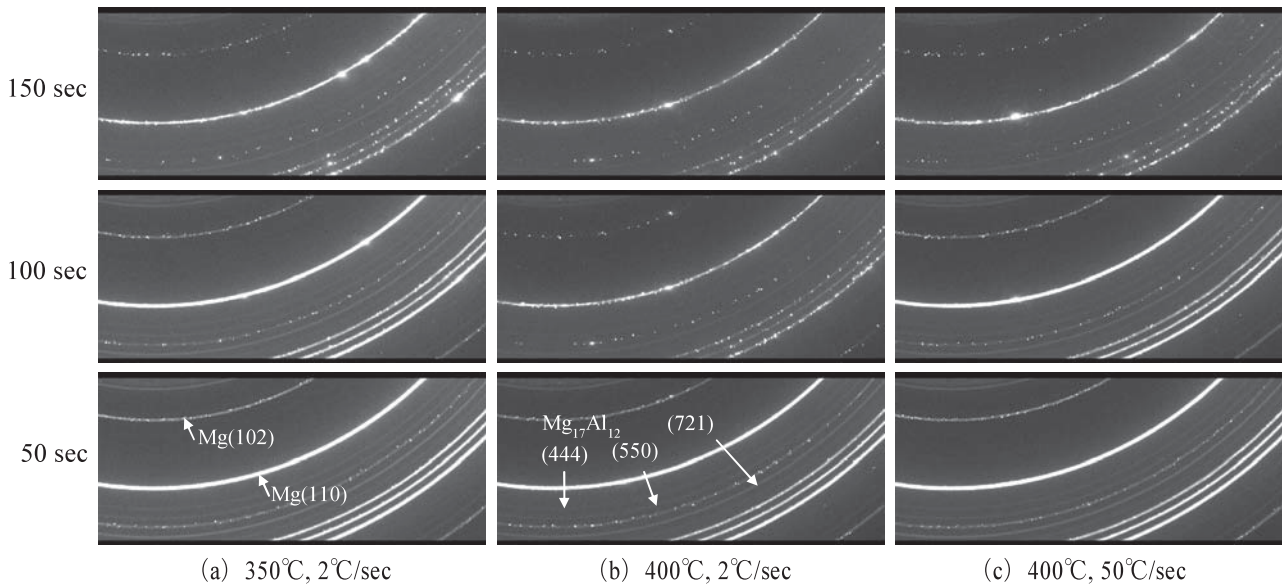


図 10 X線回折リングの変化

4. 結 言

AZ61 展伸材について実用化及び生産性向上を目的として連続曲げ加工および表面酸化処理による耐食性向上について検討を行ったところ、以下の結論を得た。

(1) 簡易的な装置により曲げ加工を行ったところ、曲げ部外側に大きな亀裂を生じさせずに連続的な 90 度曲げ加工を達成することができた。

(2) 試験片を移動させながら加熱する場合の最適条件としては、電源出力 220-220 V、移動速度 70 mm/sec 以上が望ましいと考えられる。

(3) 表面参加処理後の試験片について表面観察、抵抗率および重量変化から処理温度 140°C 以上で酸化皮膜の形成が明確に確認できた。

(4) 最も効率よく表面酸化処理を行うには 140°C で処理することが望ましい。

(5) 昇温速度 2°C/sec 以上、加熱温度 400°C 以下では保持時間 50 sec まで金属組織の変化はわずかであった。

これらの結果より、自動車や電子機器筐体などの軽量化部材として、マグネシウム合金の利用についての適用が可能と期待される。

参考文献

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