

マグネシウム合金部品の耐食性向上に関する研究（第3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 (3rd Report)

Yukari MITSUI, Teruo ISHIGURO, Masaaki SANO and Koji YATSUSHIRO

要約

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。汎用的な AZ91D マグネシウム合金ダイカスト材を用いて水熱処理方法による表面処理を行い、処理温度と処理時間等の処理条件を検討するうえで、耐食性や膜厚、成分分析、表面状態の観察、材料強度への影響、異種金属接触腐食の評価を行った。これらの結果を基に、大型部材としてステアリングホイールに水熱処理を行い耐食性の向上が認められ実用性を確認することができた。

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。例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ほんの1%程度である。マグネシウム合金の活用を拓げるためには、自動車部品など過酷な環境下（高温・高湿・振動）における難燃性および耐食性の向上が必要である。

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できれば、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。表面処理には水熱処理という水蒸気を利用した処理により、簡便で低コスト、更に環境負荷の少ない方法でマグネシウム合金の表面に酸化皮膜を形成する手法を用いて検討

した。これまで実施した研究結果では、いくつかのダイカスト材や圧延材に対して水熱処理を施す実験を行い、皮膜形成の確認や、耐食性、色調・色むら、前処理効果などについて検討を行った。本報では既報¹⁾²⁾をもとに、水熱処理の実用化を見据えて、処理条件や皮膜特性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汎用部材である AZ91D（日本マグネシウム協会）を用いた。材料の成分分析値（日本マグネシウム協会による）を表1に示す。試験片のサイズは150×70 mmとし、厚さは3.0 mmとした。実験前の試験片の清浄化については、水熱処理に対してほぼ影響がないことを確認している²⁾ため、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100～160℃、相対湿度100%、飽和水蒸気圧とし、処理時間を60分とした。表2に処理条件を示す。

表1 供試材の化学成分分析値（%）

	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Fe	Ni	Be	Cl	Mg
AZ91D	9.33	0.556	0.274	0.020	0.0038	0.0013	0.0004	0.0009	0.0025	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 (min)
①	100	100	0.1014	60
②	110		0.1433	
③	120		0.1985	
④	130		0.2701	
⑤	140		0.3614	
⑥	150		0.4760	
⑦	160		0.6187	

2-3 耐食性試験

水熱処理を施した試験片について、JIS Z 2371を参考に塩水噴霧試験を行った。試験条件は、試験液に5 wt%塩化ナトリウム水溶液を用いて240時間の連続噴霧とした。耐食性の評価は外観観察および腐食減量の測定を行った。腐食減量については、酸化クロム (CrO₃) 200 g, 硝酸銀 (AgNO₃) 10 g, 硝酸バリウム (Ba(NO₃)₂) 20gに蒸留水を加えて1000 mLとしたものを腐食生成物除去液とし、試験片を1分間浸漬して腐食生成物を除去したときの重量変化を測定した。なお重量変化は水熱処理前の試験片の重量を基準とした。

3. 結果および考察

3-1 耐食性試験

AZ91D材を用いて2-2で作製した水熱処理試験片について、240時間の塩水噴霧試験を行った。一部の試験片について試験前後の写真を図2に示す。受入材では全面に白色腐食が生じているが、水熱処理を施すことで腐食の発生が抑制される様子が認められた。また水熱処理の処理温度が上昇するに従い、外観上、腐食は減少するように見え、図2においても160°Cでは140°Cよりも耐食性が良好であるように見られた。次に塩水噴霧試験後の試験片について腐食生成物を除去し腐食減量率を測定した結果を図3に示す。受入材では0.3%程度の腐食減量率だが、水熱処理を施すことで減少することが確認できた。水熱処理温度100°Cでは0.16%、110°Cから150°Cでは0.1%程度まで減少したが、160°Cでは0.25%となり受

入材に比べれば小さい値ではあるものの100°Cから150°Cの水熱処理の場合よりも大きな値となった。

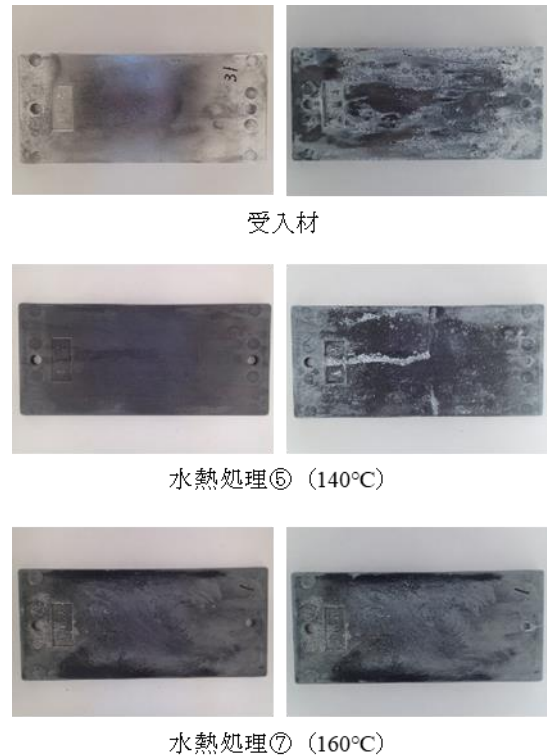


図2 塩水噴霧試験 (sst) 前後の外観 (左：sst前、右：sst後)

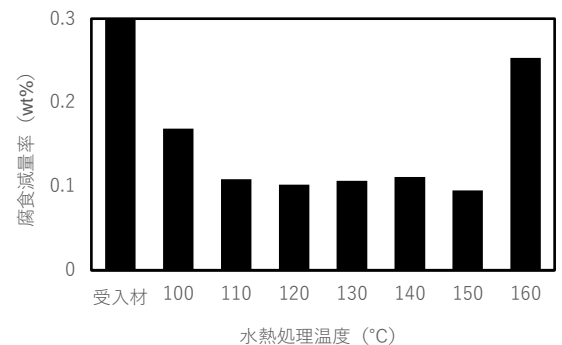


図3 各温度での水熱処理試験片の腐食減量率

3-2 水熱処理皮膜の分析

2-2で作製した水熱処理試験片の表面についてX線回折 (株)リガク製 Smart Lab)により分析した結果を図4に示す。既報^{1),2)}でも示したように、マグネシウム合金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。図4から、水熱処理温度100°Cの場合ではMgのピークのみが検出され、Mg(OH)₂のピークは見られないが、処理温度が上昇するに従いMg(OH)₂を示すピークが検出され徐々に増大した。このことから処理温度の上昇に伴い、

Mg(OH)₂皮膜が厚く形成されることが示唆された。

それぞれの試験片の SEM 観察写真を図 5 に示すが、受入材では表面が平面状であるのに対して、水熱処理を施すことで表面形状に変化が見られ、析出物が現れた。また処理温度の上昇とともに微細な針状生成物が増量していく様子が明確に確認できた。このことは図 4 の X 線回折の結果に対応していた。さらに、表面粗さ測定（株）小坂研究所製 DSF1000）の結果（Ra 値）を図 6 に示すが、水熱処理温度が低温の場合では受入材と同等程度の粗さであるが、150℃、160℃と高温の場合には大きな Ra 値を示し、図 5 の SEM 写真との呼応が見られた。

また、図 4 では水熱処理温度 100℃では Mg(OH)₂のピークが検出されなかったが、図 5 の SEM 像では表面状態の変化を確認することができたことから、図 3 に示される耐食性が得られたものと考えられる。

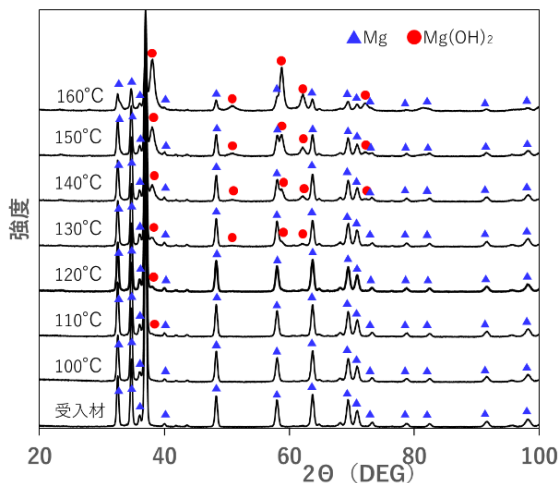


図 4 各温度での水熱処理試験片の X 線回折結果

3-3 水熱処理条件と皮膜生成の関係

水熱処理温度と処理時間に対する Mg(OH)₂皮膜の形成重量や膜厚の関係を確認するため、表 2 の処理条件で処理時間を 10 分から 720 分として試験片を作製した。処理時間は処理温度によって任意とし、例えば処理温度 100℃では処理時間を 60 分と 720 分の 2 条件、160℃では 10 分、30 分、1 時間の 3 条件などとした。作製した試験片について水熱処理前後の重量変化を測定した結果を図 7 に、試験片表面の Mg(OH)₂皮膜の膜厚（株）フィッシャー・インストルメント製 ISOSCOPE FMP30）を測定した結果を図 8 に示す。これらの結果から、試験片は水熱処理により Mg(OH)₂皮膜が表面に形成されることで重量が増大し、処理時間に比例することが確認できた。また、Mg(OH)₂皮膜の膜厚についても同様の傾向が見られた。

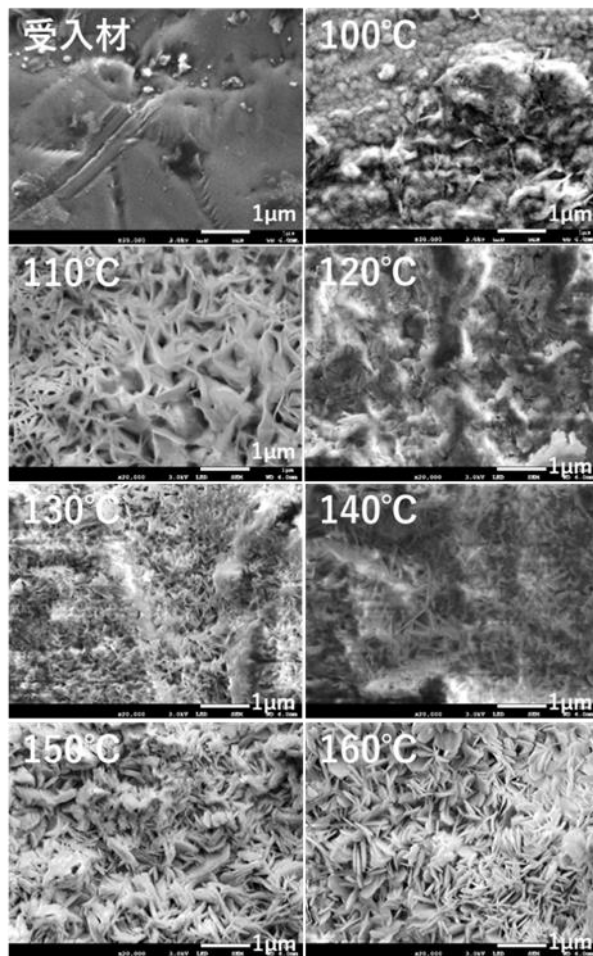


図 5 各温度での水熱処理試験片の SEM 観察写真

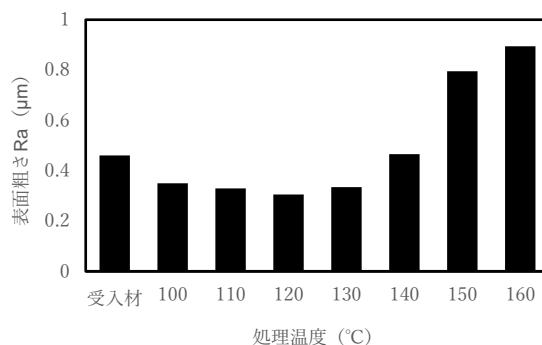


図 6 各温度での水熱処理試験片の表面粗さ (Ra)

ここで水熱処理温度 140℃に対して、処理時間を 10 分、30 分、45 分、60 分および 300 分として試験片を作製し X 線回折および SEM 観察を行った結果を図 9 および図 10 に示した。図 9 から、処理時間の増加に従い Mg(OH)₂のピークも増大した。300 分の水熱処理時間では Mg(OH)₂のピークが大きく検出されており、図 4 における 160℃で 1 時間の処理をした試験片の場合と類似したスペクトルが得られており、また図 10 (300 min) と図

5 (160°C) の SEM 観察写真も類似傾向を示していた。また、このことは図7の重量変化率のグラフにも合致していた。同様に図9 (10分) と図4 (110°C) の X 線回折結果、図10 (10分) と図5 (100°C) の SEM 観察写真は類似しており、140°Cで10分の水熱処理は100°C～110°C程度の低温で60分の処理に相当すると考えられる。

これらの結果から、水熱処理皮膜の形成に対しては処理温度と処理時間でより任意にコントロールできることが確認できた。

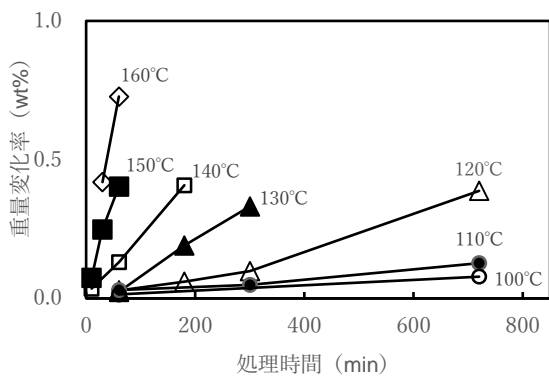


図7 水熱処理の処理時間と重量変化率の関係

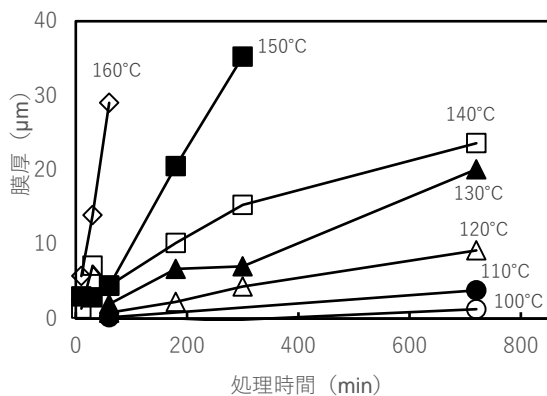


図8 水熱処理の処理時間と膜厚の関係

3-4 水熱処理条件と腐食減量率の関係

3-3 で種々の水熱処理条件で作製した試験片について2-3の条件で240時間の塩水噴霧試験を行い、その後腐食生成物を除去して腐食減量率を求めた。その結果を図11に示す。100°C～150°Cの水熱処理では処理時間の増加に従い、腐食減量率は低下またはほぼ横ばいであり、Mg(OH)₂の膜厚と耐食性が比例することが推測された。一方160°Cの処理温度では処理時間に比例して腐食減量率が増大した。そこで、160°Cで60分の水熱処理を施し

た試験片について、塩水噴霧試験は行わずに腐食生成物除去試験液に浸漬したところ、1.3 wt%の重量減少が確認された。このことから160°Cの水熱処理では表面にMg(OH)₂が厚く生成するが、腐食生成物除去試験液で除去されやすいため、図3および図11で大きな腐食減量率を示したと思われる。160°Cの処理では10分～60分の試験片を作製し塩水噴霧試験を行ったが、いずれも外観上、良好な耐食性を示していた。しかしながら、腐食生成物除去試験液で除去されやすいことは皮膜としての脆弱性を示唆していると思われる。

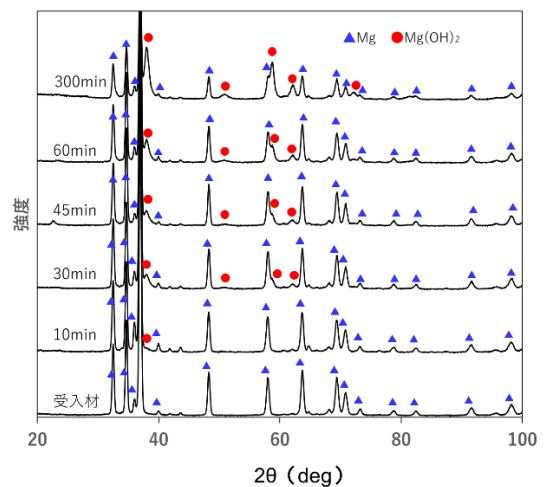


図9 各処理時間で水熱処理した試験片の X 線回折結果

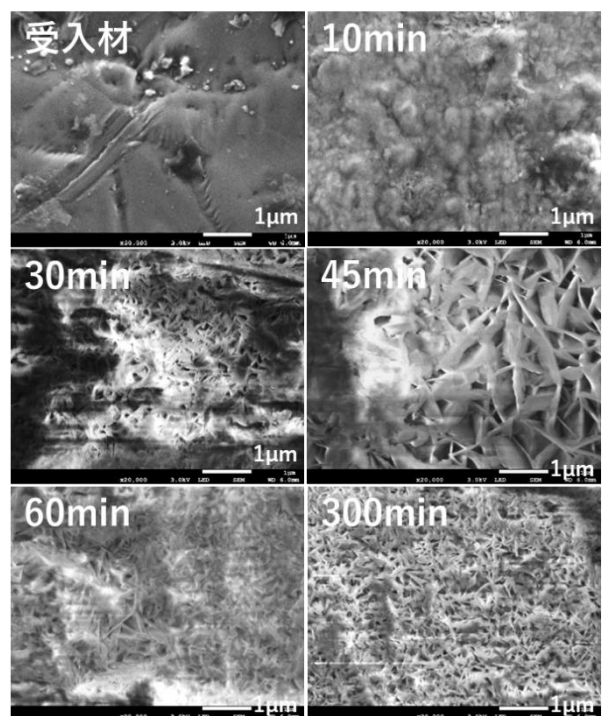


図10 処理時間で水熱処理した試験片の SEM 観察写真

相対的に良好な耐食性であると判断でき、従来の一般的な処理である化成処理試験片と同等以上の外観だった。

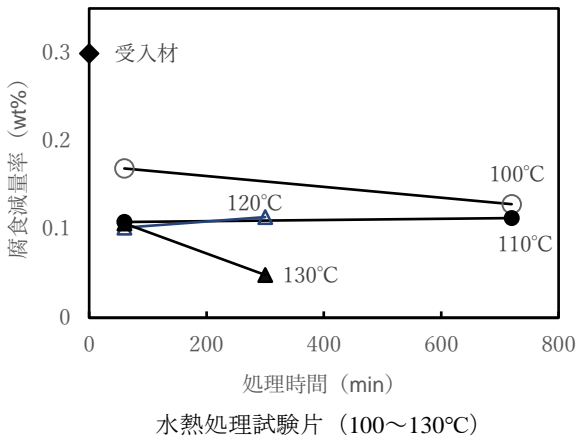
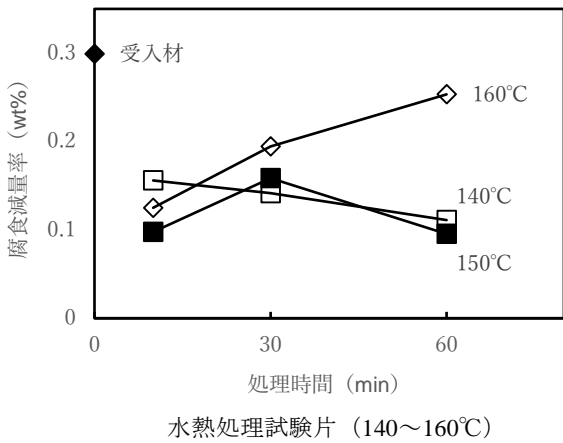


図 11 水熱処理の処理時間と腐食減量率の関係
(上) 140~160°C, (下) 100~130°C

3-5 異種金属接触腐食の検討

金属材料を自動車部品など工業製品として用いるとき、異種金属部品と組み合わせて使用される場合が多い。特に自動車部品は温湿度をはじめ過酷な使用環境に晒されるため、異種金属接触腐食が懸念される。そこで、2-2で作製した水熱処理試験片について SUS304 材との接触腐食を確認する試験を試みた。まず水熱処理試験片を切り出してφ5mmの穴をあけ、SUS304製の板材、ボルトおよびナットを用いて図 12 のような試験サンプルを作製し、240 時間の塩水噴霧試験を行った。塩水噴霧試験前後の外観について図 13 に示す。比較としてマグネシウム合金の表面処理として一般的な化成処理試験片（リン酸マンガン処理、スタンダードテストピース株式会社製）を購入し、試験に供した。受入材では試験片形状を保持できない程度に激しく腐食しているが、水熱処理試験片では受入材よりも腐食が少なく耐食性が向上していることがわかる。特に 150°C および 160°C の試験片では



図 12 異種金属接触腐食試験サンプル

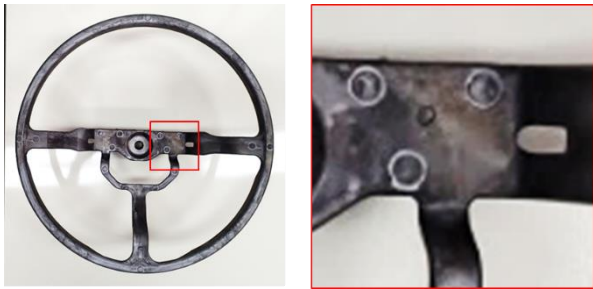
水熱処理温度	試験前	試験後	
なし (受入材)			
100°C			
110°C			
120°C			
130°C			
140°C			
150°C			
160°C			
化成処理			

図 13 異種金属接触腐食試験結果

3-6 大型部材への適応

大型部材に水熱処理を施し耐食性の確認を行った。大型部材サンプルとして AM50 製のステアリングホイール（日本マグネシウム協会）を入手し試験に供した。ステアリングホイールサンプルに水熱処理を施すため圧力容器に投入できるサイズに細分化し、数回に分けて処理した。水熱処理条件はこれまでの検討結果を踏まえて、表 2 の処理条件のうち、150°C、60 分の条件を用いた。その後、水熱処理サンプルと未処理のサンプルについて 240 時間の塩水噴霧試験を行い外観観察により評価した。

その結果を図 14 に示すが、未処理サンプルでは激しく腐食している様子がみられるが、水熱処理サンプルでは腐食が少なく非常に良好な耐食性が確認できた。



試験前



試験後

(a) 表面処理なし



試験前



試験後

(b) 水熱処理

図 14 大型部材の耐食性試験

3-7 水熱処理による材料強度への影響

水熱処理試験片の材料強度について引張試験により検

討した。試験はサンプル準備の都合上、2-2 で作製した水熱処理試験片のうち受入材、120℃、130℃および 140℃の試験片を用いて引張試験片を作製し試験を行った。その結果を図 15 に示す。水熱処理試験片では受入材に比べて強度の平均値が低下しているものの 1~5%程度の低下だった。またデータのばらつきを考慮すると有意な差異とは言えないと思われ、140℃、60 分程度の水熱処理であれば材料強度への影響は無視できると判断できる。

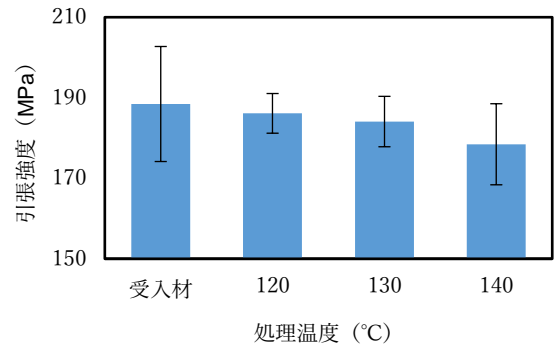


図 15 水熱処理試験片の引張強度試験結果

4. 結 言

マグネシウム合金の耐食性向上に向け、AZ91D ダイカスト材を用いて水熱処理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) 水熱処理によりマグネシウム表面に水酸化マグネシウムが形成し、処理温度の上昇、処理時間の増大に比例して膜厚が増大し、耐食性も向上する。
- (2) 160℃での水熱処理皮膜は外観上の耐食性は向上するが皮膜としての脆弱性が示唆された。
- (3) 水熱処理皮膜の形成に対しては処理温度と処理時間でより任意にコントロールできることが確認できた。
- (4) 水熱処理試験片と SUS304 の異種金属接触腐食試験を行い、従来の化成処理と同等以上の耐食性向上を確認できた。
- (5) 大型部材としてステアリングホイールに水熱処理を行い耐食性の向上を確認できた。
- (6) 水熱処理による材料強度への影響は無視できる。

参考文献

- 1) 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)
- 2) 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（第2報），産業技術センター研究報告，No.2, pp. 17-20 (2019)