HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	熱間押出法によるマグネシウム合金の超ジュラルミン被覆と表面特性の評価
Author(s)	徳永, 透子; 外本, 和嗣; 大野, 宗一; 松浦, 清隆
Citation	日本金属学会誌, 81(8), 389-393 https://doi.org/10.2320/jinstmet.J2017019
Issue Date	2017-08-01
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/75372
Type	article
File Information	J. Jpn Inst. Met. Mater. 81 389.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

日本金属学会誌 第 81 巻 第 8 号(2017)389–393

熱間押出法によるマグネシウム合金の超ジュラルミン被覆と表面特性の評価

徳永透子[1]　外本和嗣[2,*]　大野宗一[1]　松浦清隆[1]

[1]北海道大学大学院工学研究院
[2]北海道大学大学院工学院

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 81, No. 8 (2017), pp. 389–393
© 2017 The Japan Institute of Metals and Materials

Coating on Magnesium Alloy with Super Duralumin by Hot Extrusion and Evaluation of Its Surface Properties

Toko Tokunaga[1], Kazushi Sotomoto[2,*], Munekazu Ohno[1] and Kiyotaka Matsuura[1]

[1]*Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060–8628*
[2]*Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060–8628*

The poor corrosion resistance of Mg alloys, which is well known as one of the lightest structural metal materials, limits a wide use of these alloys. In order to dramatically increase not only the corrosion resistance but also the surface hardness of Mg alloys (AZ80), coating with A2024 Al alloy by hot extrusion has been attempted in this study. The coating was successfully realized by hot extrusion of a Mg alloy (AZ80) billet together with an Al alloy plate placed between the billet and the extrusion die. The A2024 Al alloy-coated Mg alloy exhibited an excellent corrosion resistance and no weight loss was observed after immersion in a 5 mass% HCl aqueous solution for 10 min while a weight loss of about 1500 $g \cdot m^{-2}$ was observed in case of AZ80 Mg alloy without coating under the same condition. The surface hardness of the coated alloy was increased to about 85 HV by aging for 144 h at room temperature after solution treatment for 3 h at 673 K. ［doi:10.2320/jinstmet.J2017019］

(Received April 18, 2017; Accepted May 24, 2017; Published June 23, 2017)

Keywords: *magnesium alloy, A2024 aluminum alloy, coating, extrusion, aging treatment, hardness, corrosion resistance*

1. 緒　　言

マグネシウムは実用金属の中で最も軽量で高い比強度を有する．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有する[1]．近年，大気汚染や地球温暖化といった環境負荷問題への対応策として，自動車や航空機等の輸送機器類の軽量化による燃費特性の向上が進められており，鉄合金の部品がアルミニウム合金に替えられてきたが，これをさらにマグネシウム合金に替えることが検討されている[1]．しかしながら，マグネシウム合金の耐食性は非常に乏しいため，現状ではその使用範囲は極めて限定されている．

著者らのグループでは，熱間押出法を用いてマグネシウム合金上に純アルミニウムの被覆を施すことにより，軽量性を維持したまま優れた耐食性を有する複合材が得られることを示した[2]．また，熱間押出時の動的再結晶によりマグネシウム合金基材の結晶粒が著しく微細化したため，この複合材は一般的なマグネシウム合金よりも優れた強度と延性を示した．さらに，この複合材はアルミニウム被覆を健全に維持したまま薄板に圧延できただけでなく，この圧延薄板はおよそ710%の超塑性伸びを示したので，アルミニウム被覆したマグネシウム合金は複雑形状への加工が期待できる．しかしながら，この複合材では純アルミニウムを被覆材としたため表面が柔らかく傷つきやすいという欠点があり，マグネシウム合金基材部に達する深い傷を受けた場合には耐食性が著しく損なわれる危険がある．そこで本研究では，硬度と引張強度に優れるA2024アルミニウム合金(超ジュラルミン)の被覆材への適用可能性を検討し，さらに得られた複合材の耐食性と表面硬さを調査する．

2. 実　験　方　法

2.1 複合材の製造方法

マグネシウム合金にアルミニウム合金を被覆する方法として熱間押出法を用いた．その詳細については著者らの先行研究[2]を参考にされたい．この先行研究と同様に，基材となるマグネシウム合金には直径 42 mm の市販 AZ80A-T5合金(Mg-8.2Al-0.6Zn-0.4Mn(mass%))丸棒材を用いた．この棒材を厚さ 30 mm に切断し，断面が 40 mm×40 mm となるようにプレス成型した後，673 K で 5 時間の溶体化処理および 623 K で 1 時間の時効処理を行い，押出用ビレットとした．一方，被覆材としては 40 mm×42 mm の断面を持つ市販の A2024P-T351合金(Al-4.4Cu-1.4Mg-0.6Mn(mass%))角棒材を厚さ 7 mm に切断し，断面を 40 mm×40 mm となるように研磨して用いた．

* 北海道大学大学院生(Graduate Student, Hokkaido University)

J-STAGE Advance Publication date : June 23, 2017

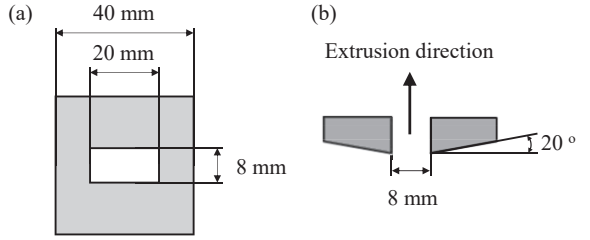

Fig. 1 Schematic images of a die used in the present study: (a) overhead view and (b) cross-section of the die.

電気炉内で 603 K に熱した押出コンテナ内に基材の AZ80 合金ビレットと被覆材の A2024合金板を下から順に重ねて置き，その上にダイスおよびラムを重ねて，上から下に向けてラムに荷重をかけることにより熱間間接押出を行った．しかし，押出した棒材の一部には AZ80合金上へ A2024合金を被覆できたものの，被覆層は途中で途切れてしまい，押出棒材全面にわたる健全な被覆が得られなかった．これは，ここで用いた市販 A2024合金の強度が AZ80合金と比べて高すぎたためであると考えた．そこで，押出前に A2024合金に対して 683 K で 3 時間の焼きなましを施すことで軟化させ，押出後に改めて溶体化および時効処理を施すことで A2024合金被覆層の再硬化を試みた．溶体化および時効処理条件については次節で詳しく述べる．

本研究で用いたダイスの形状と寸法を Fig. 1 に示す．先行研究[2]において，被覆材と接するダイス面に角度をつけることで，長手方向長距離にわたって被覆層の厚さを均一に制御できることが示されたため，本研究で用いたダイスにも Fig. 1(b)のように A2024合金と接触する面に20° の角度をつけた．押出コンテナ内に AZ80合金ビレットと A2024合金板を挿入した後，30 min で押出温度 643 K まで昇温し，ラム速度 8.0 mm/min，押出加工率87.5%の条件で間接押出を行った．押出された複合材に対し，光学顕微鏡と SEM(Scanning Electron Microscopy)による組織観察を行い，FE-EPMA(Field Emission-Electron Probe Micro Analyzer)による A2024合金／AZ80合金界面の組成分析を行った．

A2024被覆層厚さの押出距離に対する変化を調査した．押出棒材先端から長手方向に 10 mm 間隔で切断し，1つの横断面に対して12か所被覆層厚さを測定し，その平均値をその横断面の被覆層厚さとした．

2.2 複合材の熱処理

今回検討した溶体化および時効処理条件を Table 1 に示す．A2024合金の一般的な溶体化処理温度は 773 K 前後である[3-5]．一方，マグネシウム合金とアルミニウム合金間の界面に生成することが知られている Al_3Mg_2 および $Al_{12}Mg_{17}$ の融点はそれぞれ723および 733 K であり[6]，773 K で溶体化処理を行った場合，金属間化合物が融解し被覆が剥離してしまう可能性がある．本研究ではこれらの金属間化合物相が溶融しないように，溶体化処理温度を 673 K に設定した．この温度で 2〜3 h 保持した後，水中急冷を行った．その後，室温で保持する自然時効を 0〜144 h，または 453 K で保持する人工時効を 0〜10 h 行った．なお，人工時効の際は所定の時間炉内で保持した後，炉冷した．

Table 1 Heat treatment conditions.

Solution treatment		Aging treatment	
Temp. (K)	Holding time (h)	Temp. (K)	Holding time (h)
673	2	no aging	
		Room temperature	24
			48
			72
			96
			120
			144
		453	2
			4
			6
			8
			10
	3	no aging	
		Room temperature	24
			48
			72
			96
			120
			144
		453	2
			4
			6
			8
			10

2.3 材質調査

複合材の材質試験として，耐食試験および硬さ試験を行った．耐食試験は，作製した複合材を室温で 5.0 mass%の HCl 水溶液中に浸漬し，時間経過とともに単位面積当たりの質量減少量を測定することで，その耐食性を評価した．耐食試験は，押出しままの A2024合金被覆 AZ80合金に加え，比較のために A2024合金および AZ80マグネシウム合金の受入材に対しても行った．水溶液と接触する面積をすべての試料で同一にするために，水溶液に触れない部分をエポキシ系接着剤で覆った．なお，複合材においては，水溶液には被覆部分のみが露出するようにマスキングした．

複合材の表面硬さを調査するために，ビッカース硬さ試験を行った．硬さ試験は A2024合金被覆層に対して行った．荷重は 500 g，負荷時間は 30 sec とした．1つの試料につき24点測定し，その中から最大値と 2 番目に大きい値および最小値と 2 番目に小さい値を除外して，残り20点の平均値をその試料の硬さとした．押出直後，Table 1 で示した各条件における溶体化および時効処理後の被覆層硬さを調査することで溶体化処理時間，時効処理温度および時間の影響を明らかにした．また，AZ80合金基材に対する溶体化処理の影響を調査するため，溶体化処理後の AZ80合金基材に対しても硬さ試験を行った．ただし，押出しままおよび溶体化処理後の AZ80合金における硬さ試験は荷重を 100 g，負荷時間を 30 sec として行った．

3. 結 果 と 考 察

3.1 複合材の組織と被覆層厚さ

押出した複合材の外観とその横断面をそれぞれ Fig. 2(a)および(b)に示す．押出材全体が A2024合金に被覆されており，長手方向，周方向両方において途切れることなく被覆ができている．Fig. 2(b)の横断面において，A2024合金と AZ80合金の界面においても剥離や亀裂は観察されない．界面を高倍率で観察した結果を Fig. 3(a)に示す．A2024合金と AZ80合金の間には，前者側から順に，直径約 0.5 μm の粒状の相，厚さ約 3 μm の板状の相，厚さ約 1 μm の鋸歯状の相が形成している．図の中心付近に黒く見える直径 0.3 μm 程度のボイドが観察されたものの，熱間押出中に強く密着した A2024合金と AZ80合金との間で，相互に十分な拡散を生じた結果として複数の化合物相が形成されたと推定した．これらの化合物相を同定するため，図中の直線 A–A' 上で EPMA 分析を行った．その結果を Fig. 3(b)に示す．前記の 3 種類の各相のおよその元素濃度(at%)は，A2024合金側から順に 65Al–5Cu–30Mg，60Al–40Mg，35Al–65Mg である．これらの濃度を Fig. 4 の状態図[7]に照らすと，それぞれの相は Al_6CuMg_4，Al_3Mg_2，$Al_{12}Mg_{17}$ であると考えられる．

Fig. 5 に被覆層厚さの押出距離に対する変化を示す．押出棒材先端に対応する初期部においては，ダイス穴による変形を受けずに押出されるため被覆層厚さは極めて厚いが，押出棒材先端からおよそ 50 mm 以降では，約 400 μm の均一厚さ

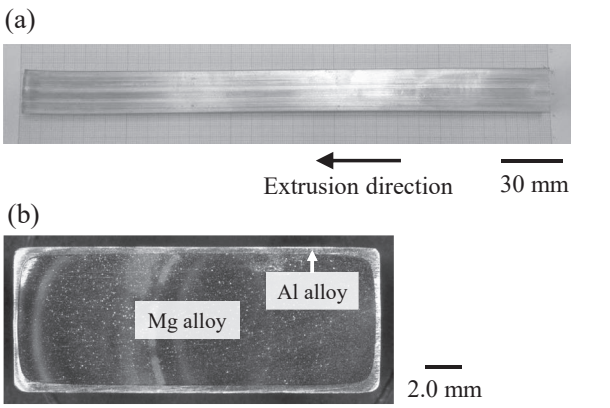

Fig. 2 (a) The overview of the extruded bar and (b) cross-sectional picture of the extruded bar.

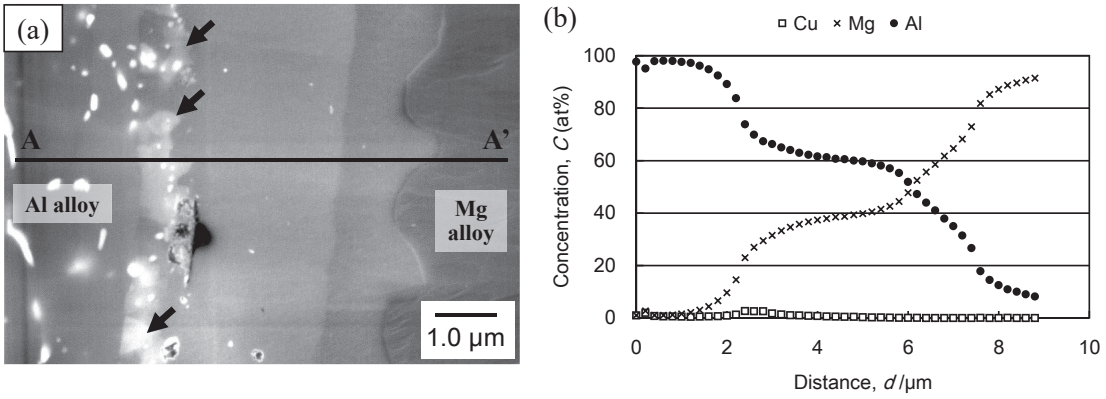

Fig. 3 (a) SEM image of Al/Mg interface after extrusion, and (b) EPMA results obtained from the line A–A' shown in (a). The arrows in (a) indicate the granular intermetallic compound.

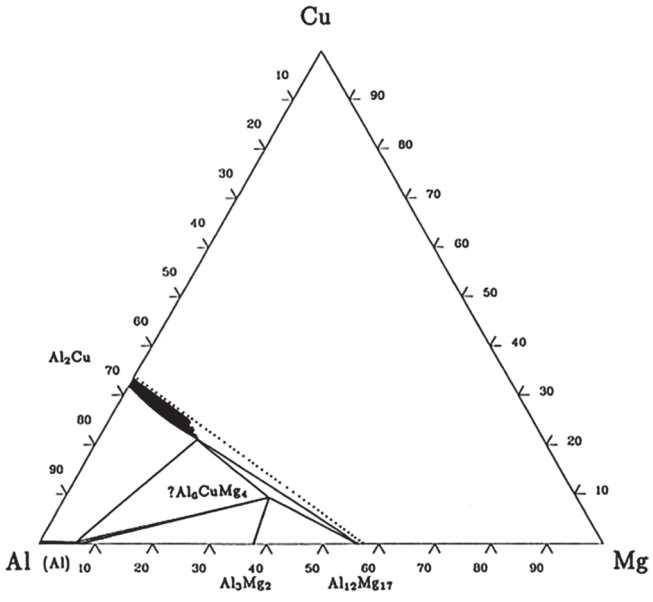

Fig. 4 Al–Cu–Mg ternary phase diagram at 298 K [7]. The question mark in the figure indicates that the structure of the phase is unknown.

Fig. 5 Thickness change of A2024 Al alloy coating layer with respect to the distance from tip of the extruded bar.

の被覆層が得られた．板厚 3 mm の純 Al 板を用いて AZ80合金を被覆した著者らの過去の研究[2]においては，被覆層厚さはおよそ 200～300 μm であったことから，合金種が異なる場合も初期板厚を厚くすることにより押出棒材の被覆層厚さを厚くすることができることが示された．

3.2 複合材の耐食性評価

Fig. 6 に HCl 水溶液中に複合材を浸漬した際の質量減少挙動を示す．比較として AZ80合金および A2024合金のみを浸漬した結果も併せて示す．比較材の AZ80合金は HCl 水溶液に浸漬すると同時に気泡を出して激しく反応し，質量は急激に減少した．一方，HCl 水溶液に浸漬しても A2024合金被覆 AZ80合金と比較材の A2024合金は両者とも反応せず，質量は減少しなかったことから，本複合材は A2024合金と同等の耐食性を有すると判断した．なお，複合材と A2024合金の質量がわずかに増加している理由は水溶液との接触面積を一定にするために試料表面に塗布したエポキシ系接着剤の乾燥が不十分であったためと推察される．比較材の AZ80合金においても同様のことが起こったと考えられるが，溶解による質量減少量の方がはるかに大きかったため，図中にその影響が見られなかったものと考えられる．

3.3 複合材の表面硬さ

A2024合金受入材のビッカース硬さは約120，標準偏差は6.9であったが，押出前の焼鈍後は53，標準偏差は1.8であった．押出後における複合材の A2024合金被覆層の硬さは60，標準偏差は1.1であり，押出加工によりやや硬化していた．一方，AZ80合金の押出前後における硬さはそれぞれ60および64，標準偏差はそれぞれ2.5および2.2であり，こちらも押出加工により硬化した．

しかしながら，押出直後の複合材においては被覆層が基材より柔らかいので，硬い被覆層を得るという本研究の目的を達成するためには，表面を硬化させなければならない．そこで，複合材に対して Table 1 に示した種々の熱処理を施し，押出材表面被覆に対してビッカース硬さ試験を行い，最適熱処理条件を検討した．

Fig. 7(a)，(b)に，それぞれ溶体化処理後に 453 K で人工時効または室温で自然時効を施した試料の結果を示す．エ

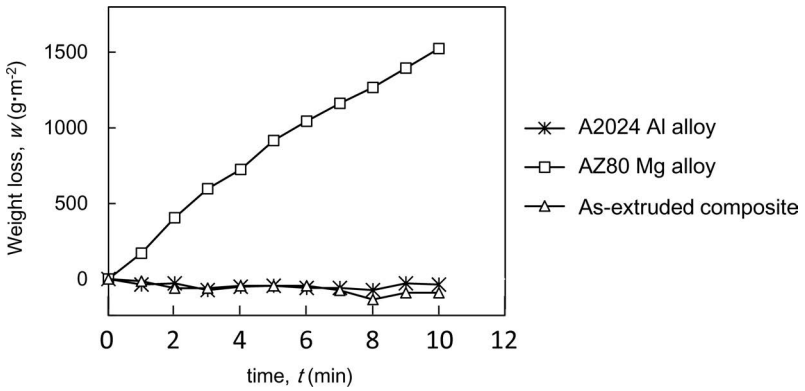

Fig. 6 Weight loss behavior of the A2024 Al alloy, AZ80 Mg alloy and the as-extruded composite immersed in 5.0 mass % HCl aqueous solution at room temperature.

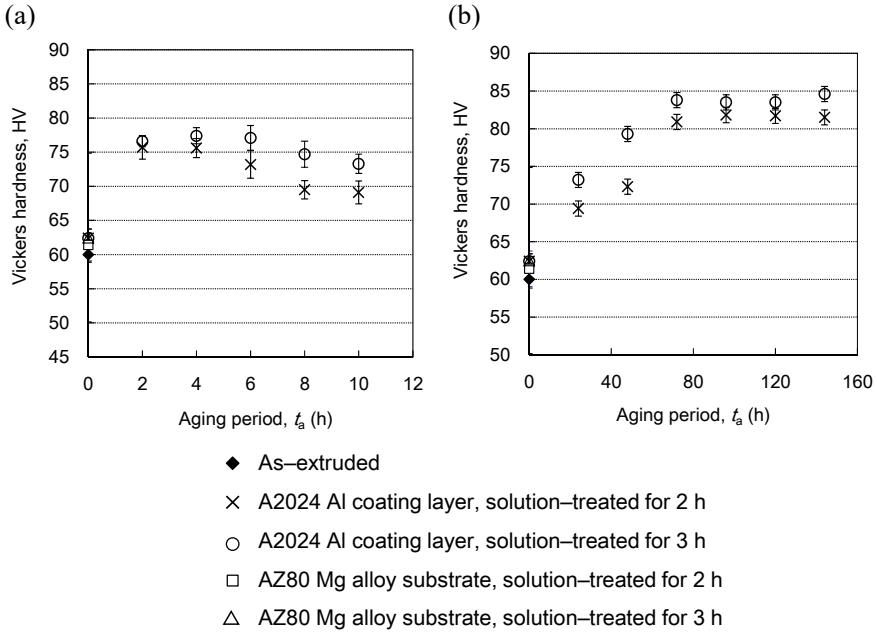

Fig. 7 Vickers hardness test results obtained from composite after solution treatment and (a) artificial aging at 453 K and (b) natural aging at 298 K. The solution treatment was performed at 673 K.

ラーバーは標準偏差を示している．溶体化処理のみを施した時効処理前の複合材において，アルミニウム合金被覆層の硬さ(×印と＊印)は溶体化処理時間による違いは見られず62であった．その際の標準偏差も溶体化処理時間が 2，3 h それぞれの場合において0.8および1.3であり，ほぼ違いは見られなかった．押出直後(◆印)と比較すると，溶体化処理により硬さはわずかに上昇した．

時効処理を施すことで複合材の表面硬さは著しく硬化した．人工時効を施した試料(Fig. 7(a))では 673 K で 3 時間の溶体化処理および 453 K で 4 時間の人工時効を施すことで最高硬さ77が得られた．その際の標準偏差は1.2であった．しかしながら，時効時間が 4 時間以上になると，硬さは緩やかに減少している．これは，4 時間以上の時効処理により，過時効状態に達し，強化析出物の粗大化が起こったためであると考えられる．一方，自然時効を施した試料(Fig. 6(b))では，時効時間が長くなるにつれて硬さは上昇し，時効時間が72時間以降ではほぼ一定の値を示した．本研究においては，673 K で 3 時間の溶体化処理および室温で144時間の自然時効を施した試料において最高硬さ85が得られた．その際の標準偏差は0.77であった．なお，3 週間の自然時効処理後に改めて硬さ試験を行ったところ硬さは83，標準偏差は0.87であり，144時間以上の自然時効処理では最高硬さからほぼ変化しないことが確認された．いずれの時効条件においても，基材のマグネシウム合金よりも硬いアルミニウム合金で被覆することができた．

人工時効(Fig. 7(a))と自然時効(Fig. 7(b))の時効処理を施した両方の試料において，溶体化処理時間の長い場合に常に高い硬さを示している．溶体化処理時間が長いほど，母相中への溶質元素の再固溶がより進行し，後の時効処理によって析出する微細粒子が増加したためと考えられる．

複合材中の AZ80合金基材に対して溶体化処理を 2，3 時間行った際の硬さも Fig. 7 にあわせて示す(それぞれ□印と○印)．AZ80合金基材における押出直後の硬さは64であったため，673 K の溶体化処理により押出材中の AZ80合金基材の硬さは大きく変化していないことがわかる．マグネシウム合金を高温で加熱すると，結晶粒の粗大化による機械的性質の低下が懸念されるが，今回の溶体化処理により硬さは変化しなかったため，より低温での時効処理によって硬さは低下しないと考えられる．以上のように，今回の時効処理条件を用いることで，AZ80合金の機械的性質に悪影響を及ぼすことなく，表面の A2024合金被覆層の硬さを向上させることができるということが示された．しかしながら，A2024合金受入材の硬さ(約120)までの硬化はできなかった．この原因について以下に考察する．

2.2節で述べたように，本研究で用いた溶体化処理温度は一般的な溶体化処理温度である 773 K よりもおよそ 100 K も低い 673 K であった．溶体化処理温度における 100 K の差は，時効後の機械的性質に大きな影響を及ぼすことが知られている[8]．溶体化処理温度が低い場合，完全な溶体化状態を得ることができず，最高の機械的性質を得ることができない．そのため，本実験では 673 K で溶体化処理を行うことで，金属間化合物の融解を防ぐことができたが，一方で，溶体化処理による A2024合金の十分な過飽和状態を得ることができず，時効処理後も受入材の A2024合金と同等まで硬さを向上させることができなかったと考えられる．本研究での溶体化処理時間よりもさらに長時間の溶体化処理を施し，十分な過飽和状態を得た後に時効処理を施すことで，限界はあるかも知れないものの，今回よりもさらに高い硬さを得ることができると推察される．

4. 結　　論

マグネシウム合金の耐食性改善および表面硬さの向上を目指して，高い耐食性と硬さを有する A2024アルミニウム合金で AZ80マグネシウム合金を被覆することを試みた．その結果，以下の結論を得た．

(1) 熱間押出法により，きわめて優れた耐食性を有する A2024アルミニウム合金被覆 AZ80マグネシウム合金を作製することができた．

(2) A2024合金被覆 AZ80合金に対して溶体化および時効処理を施すことで，基材より高い表面硬さが得られた．特に，673 K で 3 時間の溶体化処理および144時間の自然時効を行うことで，本研究における最高硬さ85を得ることができた．

本研究の組織観察および組成分析の一部は，文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業の支援により北海道大学で実施されました．ここに記して謝意を表します．

文　　献

1) J. E. Gray and B. Luan: J. Alloy. Compd. **336**(2002) 88–113.
2) T. Tokunaga, K. Matsuura and M. Ohno: J. Japan Inst. Metals **75**(2011) 633–639.
3) D. Sun, X. Sun, D. O. Northwood and J. H. Sokolwski: Mater. Charact. **36**(1996) 83–92.
4) H. Kacar, E. Atik and C. Meric: J. Mater. Process. Technol. **142** (2003) 762–766.
5) A. Meyveci, İ. Karacan, U. Çaligülü and H. Durmus: J. Alloy. Compd. **491**(2010) 278–283.
6) T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian and L. Kacprzak: *Binary Alloy Phase Diagrams*, Second Edition, Volume 1, (ASM International, 1990).
7) P. Villars, A. Prince and H. Okamoto: *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, Volume 3, (ASM International, 1995).
8) Y. Baba: J. JILM **30**(1980) 520–533.