



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	熱間押出法によるマグネシウム合金のアルミニウム被覆とその材質調査
Author(s)	徳永, 透子; 松浦, 清隆; 大野, 宗一
Citation	日本金属学会誌, 75(11), 633-639 https://doi.org/10.2320/jinstmet.75.633
Issue Date	2011-11
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75371
Type	journal article
File Information	DiovNT.pdf



熱間押出法によるマグネシウム合金のアルミニウム被覆とその材質調査

徳永透子^{1,*} 松浦清隆² 大野宗一²

¹北海道大学大学院工学院

²北海道大学大学院工学研究院

J. Japan Inst. Metals, Vol. 75, No. 11 (2011), pp. 633-639

© 2011 The Japan Institute of Metals

Aluminum Coating on Magnesium-Based Alloy by Hot Extrusion and Its Characteristics

Toko Tokunaga^{1,*} Kiyotaka Matsuura² and Munekazu Ohno²

¹Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

²Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

Although magnesium-based alloys have excellent mechanical properties, their very poor corrosion resistance limits their application. It has been considered that aluminum coating would solve this problem because aluminum has an excellent corrosion resistance. This study proposes a superior coating method based on the hot extrusion process. An aluminum plate set between the magnesium alloy billet and an extrusion die having an inversely angled face was successfully extruded together with the magnesium alloy billet and, as a result, the aluminum coated the extruded magnesium alloy with a uniform thickness. Corrosion tests based on dipping in HCl aqueous solution and potential measurement in NaCl aqueous solution showed that the extruded sample exhibited the same corrosion resistance as the aluminum. A three point bending test at room temperature resulted in fracture after plastic deformation, while at high temperatures between 100 and 300°C plastic deformation without fracture occurred. Notably, the intermetallic layer formed on the boundary between the magnesium alloy substrate and the aluminum coating layer plastically deformed without cracking at 300°C. A tensile test at room temperature resulted in a UTS of about 320 MPa and a plastic elongation of 18%.

(Received May 23, 2011; Accepted July 1, 2011)

Keywords: magnesium, aluminum, corrosion resistance, coating, extrusion, mechanical property

1. 緒 言

マグネシウムは実用金属の中で最も低密度で高い比強度および比剛性を持ち、また電磁波遮蔽能やリサイクル性などにおいても優れた特徴を持っている。近年、環境負荷問題への関心や省エネルギー化の要求が高まりつつある中で、軽量化が求められる自動車部品やモバイル機器などの分野でマグネシウムの用途が今後一層拡大すれば、今日の逼迫した地球環境問題を解決する一助となることが期待できる¹⁻³⁾。

しかしながら、マグネシウムは電気化学的には実用金属中最も卑な金属であるために極めて活性で、耐食性は著しく低い。この欠点から現在ではマグネシウム合金の使用範囲は非常に限られている。

この欠点を改善するためにアルミニウムを被覆する研究がこれまで多くなされており、耐食性を改善するためのめっき⁴⁾、陽極酸化処理^{5,6)}、溶射⁷⁻¹⁰⁾、レーザークラッド^{11,12)}、ライニング¹³⁾、蒸着^{14,15)}などが提案されている。しかし、これらの方法では被覆の密着性、マグネシウム基材への熱影

響、製造工程とコストなどにおいて改善すべき課題が残されている。これに対し、本研究では熱間押出法によるアルミニウム被覆を提案する。押出加工においては、アルミニウムとマグネシウムが高温高圧で接触した状態で著しい塑性変形を与えることができるので、連続して出現する新生面において両金属間の強固な接合が期待できる。また、他の方法では得難い厚肉の被覆の実現も期待できる。さらに、熱間押出は広く普及した既存の技術であるので、新規の設備投資なしに、マグネシウム合金の形状付与工程に併せてアルミニウム被覆が実現できるという利点がある。それゆえ、本研究では、この方法の実施可能性の調査と得られる被覆材の材質試験を目的とした実験研究を行うこととした。

2. 実 験 方 法

Fig. 1 に本実験における熱間押出装置の模式図を示す。予備調査において直接押出を試したが、ピレットとコンテナ間の摩擦が大きいために現有の圧縮装置の能力に不足が出た。それゆえ、本実験では低い荷重で押出ができる間接押出法を採用した。マグネシウム合金ピレットとアルミニウム板を合わせて押出すことにより、マグネシウム合金の表面をアルミ

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

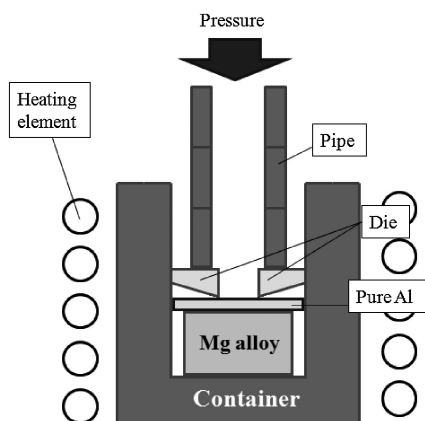


Fig. 1 Schematic drawing of equipment and samples for hot extrusion.

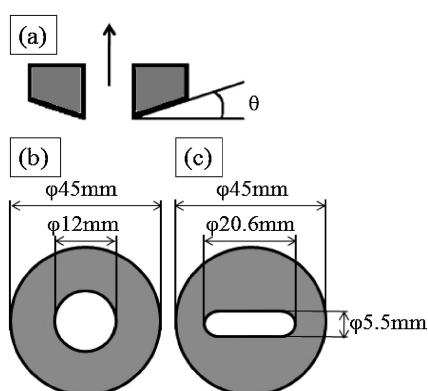


Fig. 2 Schematic images of die: (a) cross-section of die, (b) overhead view of die, (c) overhead view of die used for bending and tensile tests.

Table 1 Chemical composition of the Mg-based alloy (AZ80) used in this study.

	Al	Zn	Mn	Fe	Ni	Cu	Si	Ca	Sn
mass%	8.2	0.56	0.44	0.0001	0.0006	0.0008	0.013	0.001	<0.001

ニウム被覆することを試みた。マグネシウム合金は Table 1 に示す化学組成の AZ80 合金であり、市販押出丸棒材を直径 42 mm、厚さ 30 mm に切断したものをを用いた。アルミニウムには純度 99.7 mass% の鋳造材を用い、直径 45 mm、厚さ 3 mm とした。押出の前に、マグネシウム合金に 400°C で 5 時間の溶体化処理を施し、さらに 350°C で 1 時間の時効処理を施した。Fig. 2 にダイス形状を模式的に示す。Fig. 2 (a) に示したダイス角 θ の値を 0°, 10°, 20°, 30° と変化させ、被覆層厚さへの影響を調査した。Fig. 1 に示したように、予熱したコンテナ内に室温のマグネシウム合金とアルミニウムを重ねて置き、その上に同じく予熱したダイスを重ね、さらにその上に同じく予熱したパイプ 3 本とさらに室温のパイプ 3 本を積み重ねて置いた。予熱温度はいずれも 250°C である。押出用試料をコンテナ内に入れた後、試料とコンテナの温度が同じになるように 30 分保持し、さらに 2°C/min で所定の押出温度まで昇温して、30 分後にパイプを介して試料を後方に押出した。押出温度 310°C、押出速度 10 mm/min、押出加工率 92% の条件を用いた。

丸棒状に押出した試料を、先端から長手方向 10 mm ごとに横に切断し、アルミニウム被覆層厚さの測定およびマグネシウム合金基材の組織観察を行った。被覆層厚さの測定に関しては、長手方向 10 mm ごとに切り出したすべての試料の断面において円周方向 90° ごとの 4 箇所を光学顕微鏡写真を倍率 500 倍で撮影し、その視野中の 5 箇所を無作為に選んで被覆層厚さを測定し、それらの平均値を求めた。

一方、基材の組織観察に関しては、押出材先端部、中部、最終部から前記 10 mm 試料を 1 個ずつ選び、断面をバフ研磨仕上げの後、ピクリン酸 32 mL、酢酸 20 mL、蒸留水 20 mL、エチルアルコール 18 mL の混合液を用いてエッチング処理を行い、光学顕微鏡観察を行った。また、上記 3 箇所の試料において面積等価直径法および求積法を用いて基材の結晶粒径の測定を行った。

押出材の材質試験として、曲げ試験、引張試験、耐食試験を行った。曲げ試験は 3 点曲げであり、クロスヘッドスピード 200 mm/min、支点間距離 75 mm、曲げ変位 70 mm の条件で行った。試験片には、Fig. 2(c) に示したダイスを用いて押出した板材から長さ 135 mm、厚さ 5.5 mm、幅 20.6 mm の寸法に切り出したものを用いた。試験温度は室温、100, 200, 300°C と変化させた。室温以外で試験を行う際は、ホットプレートを用いて約 45°C/min の速度で試験片を加熱し、接触温度計でモニターした試験片温度が目標値に達した直後に迅速に試験機に装着して試験した。試験中の摩擦の影響を軽減するために支点と試験片の間に厚さ 0.2 mm のカーボンシートを置いた。試験後は、試験片板厚方向の縦断面において曲げ変形部を光学顕微鏡で観察した。

引張試験では押出方向と平行に採取した標点間距離 60 mm の JIS14B 号試験片を用いた。引張試験は室温にて初期ひずみ速度 $8.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の条件で行った。

耐食試験では、アルミニウム被覆マグネシウム押出材、マグネシウム合金基材、被覆に用いたアルミニウムに対して、室温で 5.0 mass% の HCl 水溶液中における単位面積当たりの質量減少挙動を調査した。加えて、これら 3 種類の試料に対して 3.0 mass%, pH5.4 の NaCl 水溶液を用いて室温で腐食電極電位を測定した。このとき、KCl 寒天塩橋を用いてアノード/カソード間を隔離し、参照電極として Ag/AgCl を用いた。アルミニウム被覆マグネシウム押出材には切断面のみエポキシ系接着剤を用いてマスキングを行い、棒材の側面だけ水溶液に触れる状態にした。マグネシウム合金基材およびアルミニウムについてはそれぞれ 240 番のエメリー紙で表面を研磨し、押出材と同程度の表面積が水溶液に触れるようにマスキングを施した状態で用いた。被覆の耐久性を調査するため約 4 日間連続して測定を行った。また、腐食試験終了後の試料に対して表面観察などの追加的調査を行わなかったため、腐食生成物の除去に特段の関心は払わなかった。

3. 実験結果と考察

3.1 被覆層厚さに及ぼすダイス角の影響

押出材の横断面の写真を Fig. 3 に示す。ダイス角は $\theta = 20^\circ$ である。押出材の円周方向に対して均一にアルミニウム

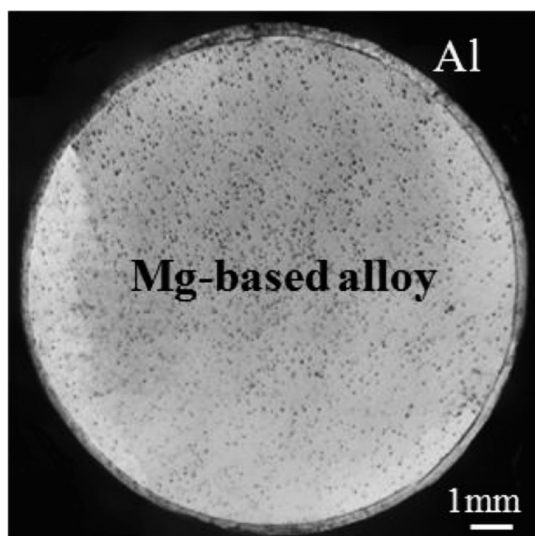


Fig. 3 Cross-sectional picture of sample extruded with $\theta=20^\circ$.

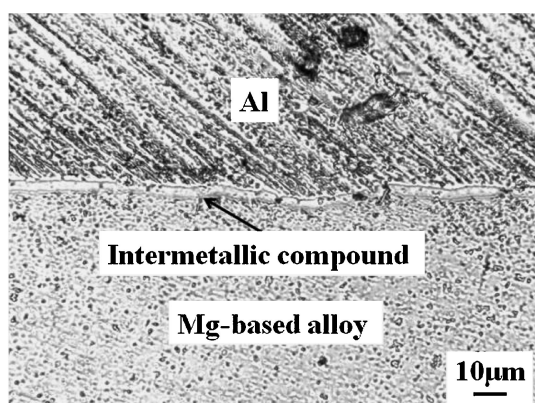


Fig. 4 Interface between Al coating and Mg-based alloy in the sample extruded with $\theta=20^\circ$.

が被覆されていることが分かる。マグネシウム合金基材とアルミニウム被覆の間には割れや剥離は現れておらず界面は健全であることから、熱間押出によりマグネシウム合金をアルミニウム被覆することが可能であることが示された。押出材の基材と被覆層接合界面を Fig. 4 に示す。アルミニウムとマグネシウム合金の接合界面に数 μm 程度の別の相が形成している。この相を横切る直線上で EPMA 分析した結果を Fig. 5 に示す。測定点に多少のばらつきが見られるが、この相に対応する位置の組成がおよそ $\text{Al}:\text{Mg}=3:2$ であったことから、被覆界面に生成した相は Al_3Mg_2 であると推察された。

押出距離に対するアルミニウム被覆厚さの変化を Fig. 6 に示す。ダイス角が小さいときには ($\theta=0, 10^\circ$)、被覆層は押出距離とともに徐々に薄くなったが、ダイス角が大きいときには ($\theta=30^\circ$) 逆に徐々に厚くなった。ダイス角 20° のときに、被覆層厚さは約 $200\sim 300\ \mu\text{m}$ でほぼ一定となっている。このように被覆厚さがダイス角に依存する原因を考察するため、押出後にコンテナ内に残った試料を観察した。Fig. 7 はコンテナ内のダイス直下に残った試料を押出方向と平行に切断した縦断面の写真である。ダイス角が大きいときに

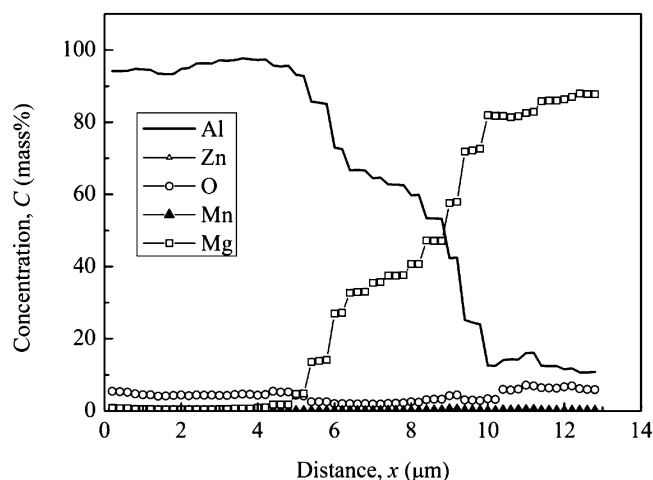


Fig. 5 Result of EPMA of the intermetallic compound.

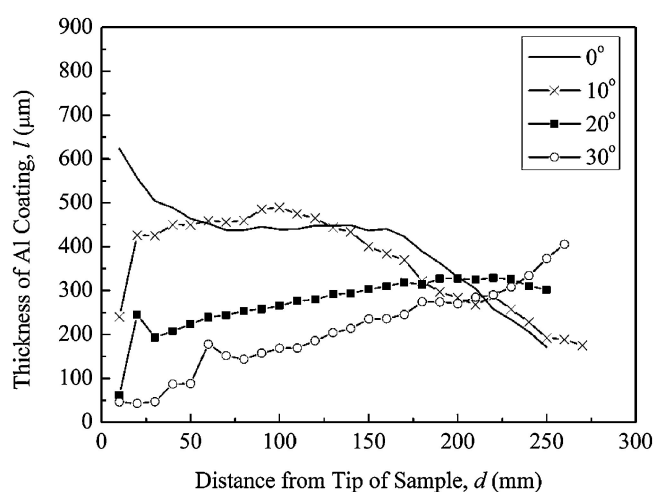


Fig. 6 Change of thickness of Al coating with respect to the distance from the tip of the samples extruded with different die angles.

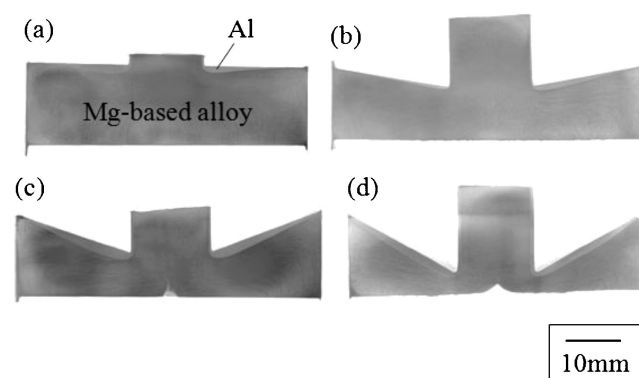


Fig. 7 Longitudinal section of the sample remaining just beneath the die in container after the extrusion with (a) $\theta=0^\circ$, (b) 10° , (c) 20° , (d) 30° .

は、ダイス直下の傾斜部にアルミニウムが溜まる傾向が認められた。ダイスの傾斜角度が大きくなると、ダイス近傍の金属が流れにくくなることが報告されている¹⁶⁾。もともとダイス付近のコンテナ隅には滞留領域であるデッドゾーンが形成して金属は流れにくく、ダイスの傾斜角度が増すにつれてデッドゾーンの形成範囲は広くなる¹⁷⁾。本実験では、ダイ

ス付近に存在するアルミニウムがデッドゾーンに入り込み、押出開始時にダイス穴付近のアルミニウムが押出された後は、残りのアルミニウムがデッドゾーンからマグネシウム合金と共に徐々に押出される。このときダイス角が大きいとデッドゾーンの形成範囲は増加し、アルミニウムは押出後半までダイス傾斜部に残りやすくなるものと考えられる。

3.2 組織観察

Fig. 8 に受入材である市販のマグネシウム合金棒材のFE-SEM像を示す。(a)および(b)は、それぞれ棒材の横断面および縦断面写真である。この受入材に溶体化処理および時効処理を施した後の組織写真をFig. 9に示す。また、Fig. 10に押出の中期段階における押出材の横断面および縦断面のFE-SEM像を示す。これはダイス角 20° の押出材の組織である。Fig. 8に示した受入材の結晶粒径は約 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、Fig. 9に示した押出前の初期組織の粒径は約 $20\text{ }\mu\text{m}$ であった。これに対し、Fig. 10に示した押出後の粒径は約 $2.6\text{ }\mu\text{m}$ である。さらに横断面と縦断面の写真から押出後の組織は等軸粒からなっていることが分かる。これは、再結晶による結晶粒微細化によるものと考えられる。また、押出材の組織において、微細な析出物が粒界に存在しており、この析出物がマグネシウム合金の再結晶粒の粗大化を防いだと考えられる。すべてのダイス角の押出材において粒径は同程度であり、いずれの場合においても結晶粒微細化が起きていることが示された。また、押出材の長手方向の位置に対する結晶粒径の変化を調査するため、先端部、中央部、終端部における平均粒径を測定したところ、それぞれ 3.0 、 2.5 、 $2.6\text{ }\mu\text{m}$ となつて

おり、わずかではあるが先端部において粒径が大きくなっていた。これは、押出後に高温に保たれる時間が先端部で長い

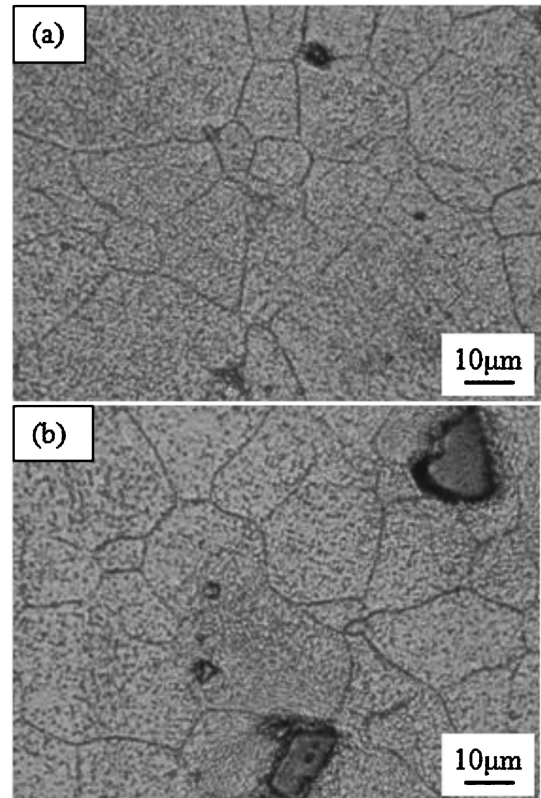


Fig. 9 Microstructures of Mg-based alloy after heat treatment: (a) cross-section, (b) longitudinal section.

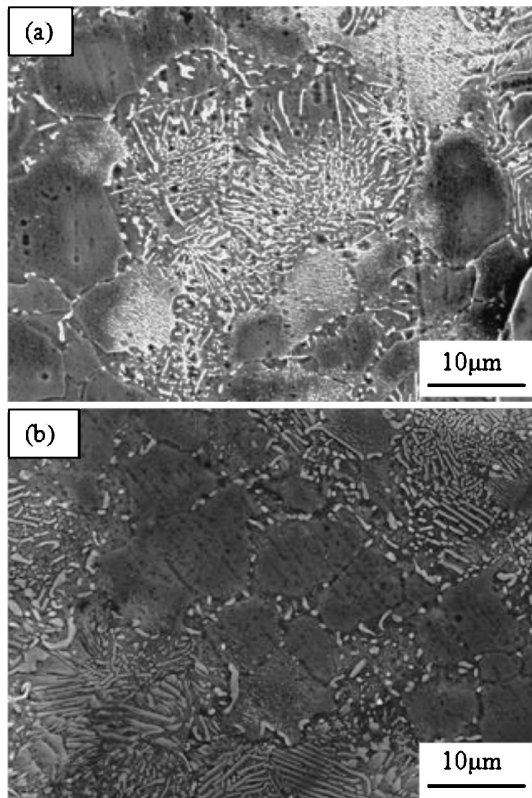


Fig. 8 FE-SEM images of the microstructure in as-received sample: (a) cross-section, (b) longitudinal-section.

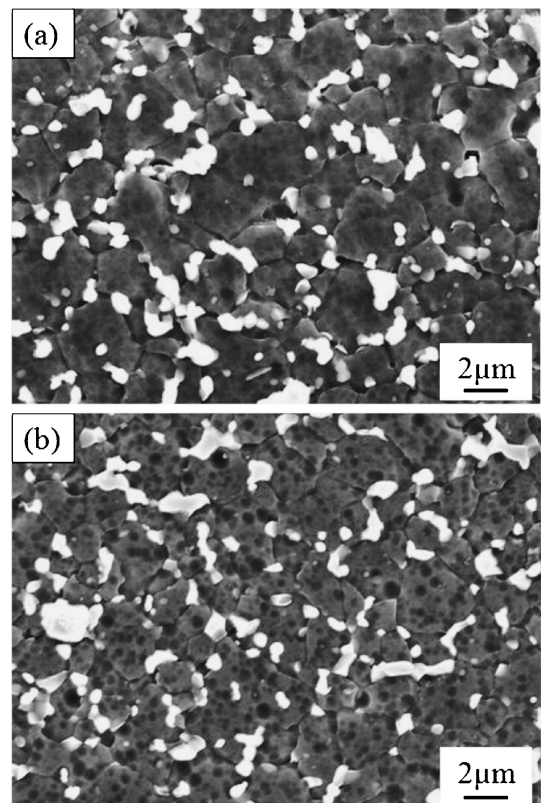


Fig. 10 FE-SEM images of extruded sample taken from the middle part in length of the extruded bar: (a) cross-section, (b) longitudinal-section.

ことによとも考えられるが、中央部と終端部での粒径がほぼ同じであったことから、むしろ先端部特有の加工挙動に起因すると考えられる。すなわち、押出開始時にダイス穴近傍においてピレット材はあまり大きな断面縮小を受けずに押し出されるので、定常状態で押し出される他の部分と比べて先端部では加工率が低い。その結果、再結晶粒微細化の程度がやや低くなったものと考察される。

3.3 押出材の耐食性

Fig. 11 に、HCl 水溶液中に浸漬した際の質量減少挙動を示す。マグネシウム合金は浸漬した直後から水溶液中に激しく溶け出し始めるが、アルミニウム被覆が施されている押出材は全く溶解していない。この押出材の質量減少量は、図中に示したアルミニウムの質量減少量とほぼ同程度である。つまり、本方法による被覆はマグネシウム合金の耐食性をアルミニウムと同程度まで向上させることを示している。

マグネシウム合金押出材の耐食性をより厳しく評価するために、4 日連続で腐食電位測定を行った。その結果を Fig. 12 に示す。本研究で用いたアルミニウムとマグネシウム合金の腐食電位はそれぞれ約 -0.7 、 -1.6 V であった。一方、押出材の電位はアルミニウムと同じ約 -0.7 V を 4 日以上安

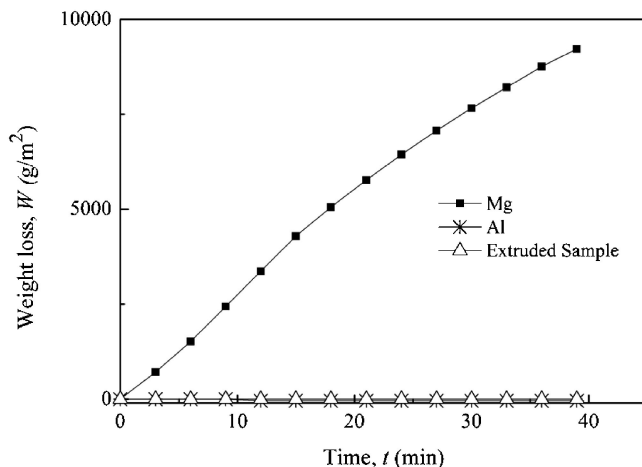


Fig. 11 Weight loss versus immersion time in 5.0 mass% HCl aqueous solution at room temperature.

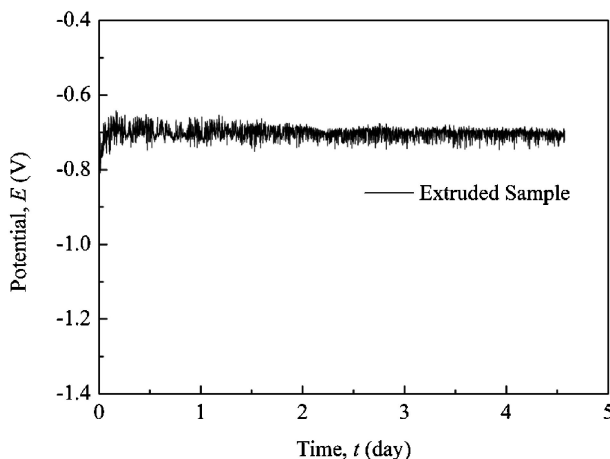


Fig. 12 Electrical potential changes with respect to immersion time in 3.0 mass% NaCl aqueous solution at room temperature.

定して示している。このことから、本マグネシウム合金押出材は健全なアルミニウム被覆を有していることが分かる。

3.4 押出材の機械的特性

曲げ試験における荷重-変位曲線を Fig. 13 に示す。室温から 300°C までのいずれの試験温度においても、アルミニウム被覆したマグネシウム合金押出材は塑性変形し、曲げ荷重は最大値を示した後に徐々に低下した。室温においては荷重低下の途中で破断したが、他の試験温度では変位 70 mm まで破断することなく塑性変形した。変形中の曲げ荷重は試験温度の上昇とともに低くなった。

室温の曲げ試験片における接合界面の観察結果を Fig. 14

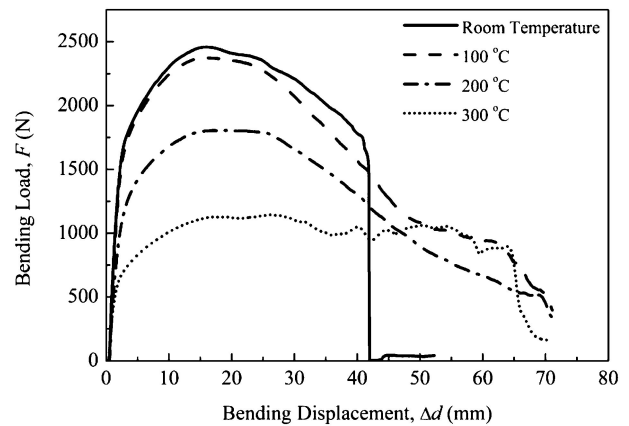


Fig. 13 Load-displacement curves of bending tests at several testing temperatures.

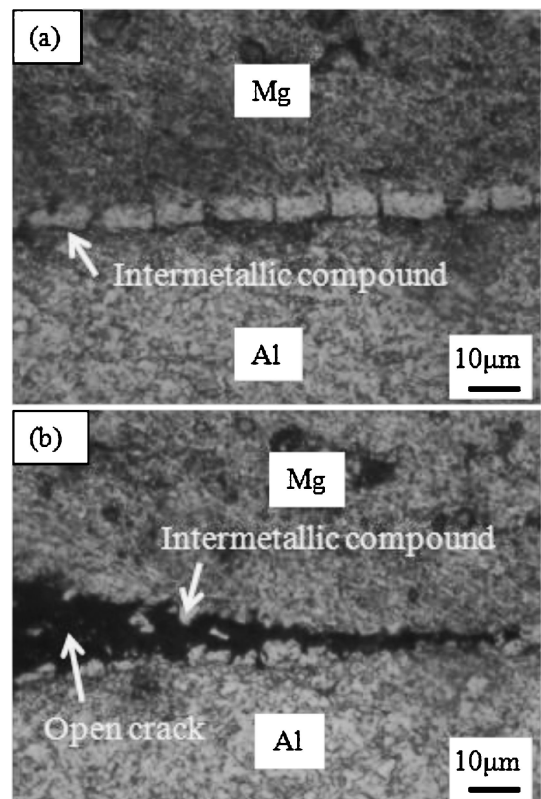


Fig. 14 Micrographs of intermetallic compound in the fractured sample: (a) far from fracture point, (b) near the fracture point.

に示す．これらは曲げ試験における引張側の接合界面である．本押出材の基材と被覆層の間には金属間化合物層が形成していることを Fig. 4 で述べたが，破面から離れた位置 (Fig. 14(a)) においては化合物層が横割れを起こし，破面近傍 (Fig. 14(b)) では裂けるような縦割れを起こしている．これらの観察結果から，曲げ変形の初期において金属間化合物層が曲げ応力によって横割れを起こし，その後さらに曲げ変形が進むとその割れを起点として試験片が曲げ破壊したものと推察される．Fig. 14(b)に見られる縦割れは，破断の衝撃により破面近傍の金属間化合物層が接合界面に沿って割れたものと推察される．

高温での曲げ試験片の接合界面を観察した結果を Fig. 15 に示す．Fig. 15 の (a) と (b)，(c) と (d)，(e) と (f) は，それぞれ 100, 200, 300℃ での曲げ試験温度の試料である．(a)，(c)，(e) は引張側の接合界面，(b)，(d)，(f) は圧縮側の接合界面を示している．引張側では写真の上部がアルミニウム，下部がマグネシウム合金となっており，圧縮側では上部がマグネシウム合金，下部がアルミニウムとなっている．100℃

では室温の時と同様に金属間化合物層に亀裂が入っている．また，200℃ においても同様に亀裂が観察されたが，100℃ の試料より亀裂の数が少なく，300℃ まで温度を上げると金属間化合物層に亀裂は入っておらず，十分に延性を持って曲げられたといえる．また，圧縮側と引張側とで比較すると，試験温度 200℃ 以下のとき圧縮側では金属間化合物層が約 45° 方向にせん断破壊し，隣接する破片が重なるように配列しているのに対し，引張側では金属間化合物層の破片の配列は直線的な状態で保たれている．このとき，圧縮側および引張側のいずれにおいても金属間化合物層の破片の間に空隙は観察されず，そこはアルミニウムで埋められている．一方，試験温度 300℃ のときには，いずれの側でも金属間化合物層に亀裂は認められず，引張側では直線的に伸び，圧縮側では押されて湾曲している．すなわち，このアルミニウム被覆したマグネシウム合金押出材は 300℃ 以上で塑性加工が可能である．

室温で引張試験を行った結果を Fig. 16 に示す．押出材の引張強さは約 320 MPa に達し，伸びは約 18% である．マグ

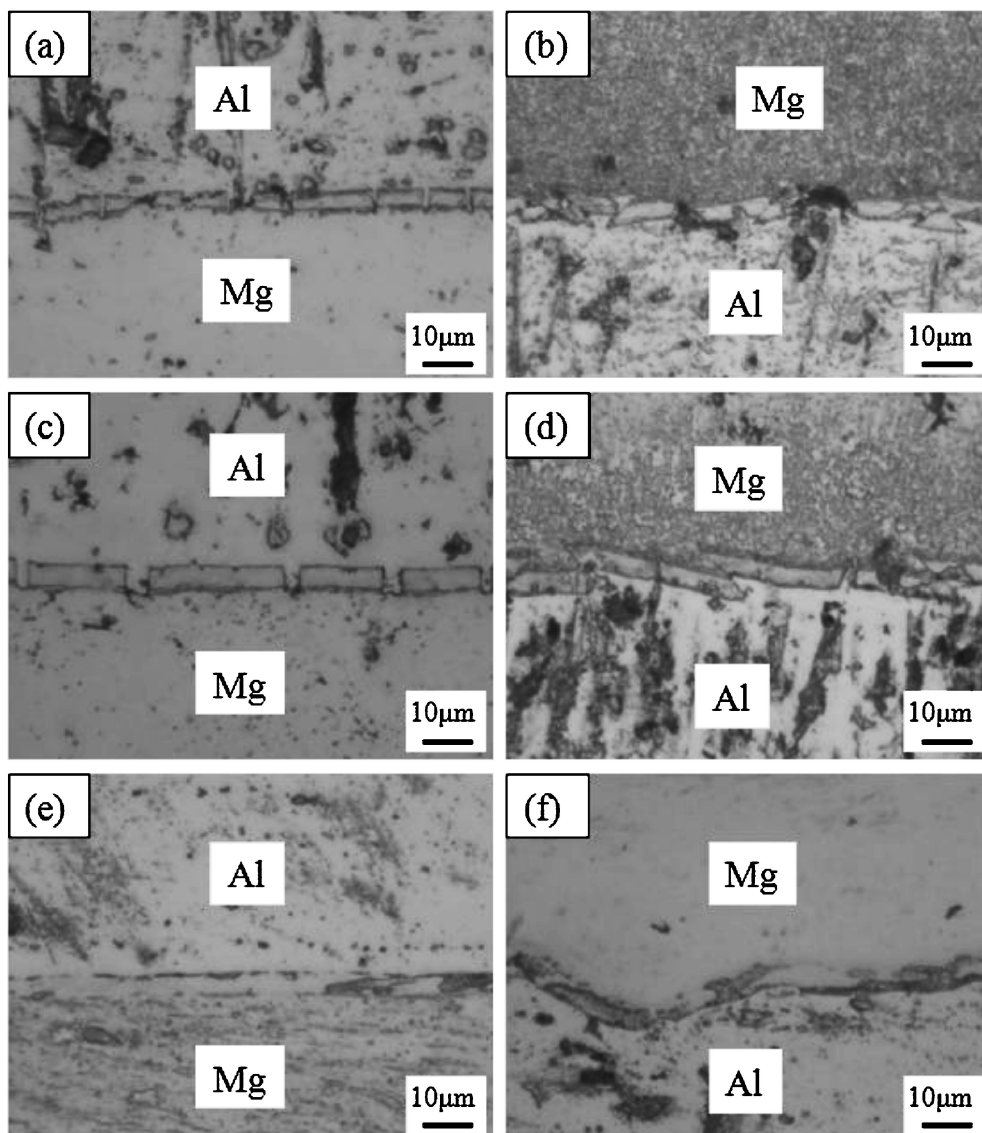


Fig. 15 Micrographs of intermetallic compound in the samples after bending test at 100℃ for (a) and (b), 200℃ for (c) and (d), 300℃ for (e) and (f). Figures (a), (c) and (e) correspond to the tension side, while figures (b), (d) and (f) are the compression side.

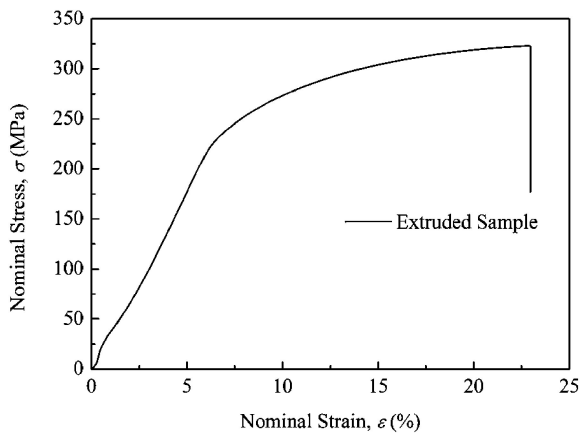


Fig. 16 Stress-strain curve obtained by tensile test at room temperature.

ネシウム合金の機械的特性は結晶粒径依存性が強く、結晶粒の微細化により強度、伸びが著しく増加することが知られている¹⁸⁾。規格によれば、今回用いた AZ80 マグネシウム合金の引張強さは 280 MPa 程度であり、伸びは 5% 程度である¹⁹⁾。このことより、本押出材は熱間加工による結晶粒微細化のために強度と伸びが向上したと推察される。被覆なしのマグネシウム合金の引張試験は行わなかったが、200～300 μm という被覆厚さは押出材直径である 12 mm と比較すると非常に薄く、被覆の有無が今回の引張試験の結果に及ぼさうの影響は実験誤差範囲程度と推測される。

4. 結 言

マグネシウム合金表面にアルミニウム被覆をする方法として熱間押出法を提案し、得られた材料の耐食試験、曲げ試験、引張試験を行った結果、以下の結論を得た。

(1) マグネシウム合金ビレットとアルミニウム板を重ねて押し出すことにより、マグネシウム合金の表面をアルミニウムで被覆できる。

(2) 押出ダイスに 20° の傾斜角をつけると、長い押出距離にわたって均一厚さの被覆を施すことができる。このとき、

押出材全体において結晶粒微細化が起こる。

(3) 被覆を施された押出材はアルミニウムと同様の優れた耐食性を示す。

(4) 押出材は室温での曲げ試験では破断したが、100℃ 以上では良い曲げ成形性を示した。ただし、被覆界面に形成した金属間化合物層に亀裂が生じた。曲げ試験温度 300℃ 以上では金属間化合物層が延性を示し、本押出材は優れた塑性加工性を有する。本押出材は、室温で約 320 MPa の引張強さおよび約 18% の伸びを示す。

本研究の一部は、財団法人天田金属加工機械技術振興財団、一般研究開発助成 (AF-2009005) の助成の下に行われたものであり、記して謝意を表します。

文 献

- 1) M. Takaya: J. JILM **50**(2000) 567-576.
- 2) Y. Chino and M. Mabuchi: J. JILM **51**(2001) 498-502.
- 3) M. Kohzu: J. JILM **54**(2004) 493-498.
- 4) H. Yang, X. Guo, G. Wu, W. Ding and N. Birbilis: Corros. Sci. **53**(2011) 381-387.
- 5) A. Hasumi, Y. Itoi and E. Sato: J. JILM **30**(1980) 432-436.
- 6) H. Asada and K. Iwasaki: J. JILM **10**(1960) 49-54.
- 7) A. Pardo, P. Casajús, M. Mohedano, A. E. Coy, F. Viejo, B. Torres and E. Matykina: Appl. Surf. Sci. **255**(2009) 6968-6977.
- 8) M. Campo, M. Carboneras, M. D. Lopez, B. Torres, P. Rodrigo, E. Otero and J. Rams: Surf. Coat. Technol. **203**(2009) 3224-3230.
- 9) H. Pokhmurska, B. Wielage, T. Lampke, T. Grund, M. Student and N. Chervinska: Surf. Coat. Technol. **202**(2008) 4515-4524.
- 10) M. Parco, L. Zhao, J. Zwick, K. Bobzin and E. Lugscheider: Surf. Coat. Technol. **201**(2006) 3269-3274.
- 11) Y. Gao, C. Wang, H. Pang, H. Liu and M. Yao: Appl. Surf. Sci. **253**(2007) 4917-4922.
- 12) A. H. Wang, H. B. Xia, W. Y. Wang, Z. K. Bai, X. C. Zhu and C. S. Xie: Mater. Lett. **60**(2006) 850-853.
- 13) Y. Harada, H. Kosugi, S. Maki, M. Umemura and E. Nagashima: Mater. Sci. Forum **419-422**(2003) 963-968.
- 14) I. Shigematsu, M. Nakamura, N. Saitou and K. Shimojima: J. Mater. Sci. Lett. **19**(2000) 473-475.
- 15) M. Mino: SFJ **42**(1991) 811-814.
- 16) H. Sano, T. Ishikawa, N. Yukawa, K. Yoshida and T. Kaneko: J. JILM **58**(2008) 183-188.
- 17) S. Ikeda: Thesis for doctor's degree, (Tohoku University) 1980.
- 18) T. Terada, H. Onishi and T. Kawakami: J. Japan Inst. Metals **65**(2001) 621-626.
- 19) <http://www.magnesium.or.jp/>