

軽量化用機能材料の高機能化技術の研究開発 (第3報)

鈴木大介・石黒輝雄・佐野正明・八代浩二・坂本智明・三井由香里
権田源太郎・権田善夫・野坂洋一^{※1}・新藤淳^{※2}・吉原正一郎^{※3}

Research and Development of Advanced Technology for Weight saving Material (3rd report)

Daisuke SUZUKI, Teruo ISHIGURO, Masaaki SANO, Koji YATSUSHIRO, Chiaki SAKAMOTO, Yukari MITSUI, Gentarō GONDA, Yoshio GONDA, Youichi NOSAKA, Atsushi SHINDO and Shouichiro YOSHIHARA

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、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）ならびに耐食性向上を目的とした表面酸化処理の検討を行った。曲げ加工実験を行ったところ、加熱温度 350℃以上で曲げ外周部に割れが発生しなくなり、400℃以上では曲げ外周部の表面粗さ Rz が改善されることが判明した。また、試験片を 450℃まで加熱し、180° 曲げ（ヘミング曲げ）を行ったところ、曲げ外周部に割れが生じることなく 180° 曲げが達成できた。オートクレーブを用いて温度、湿度を変化させて表面酸化膜形成を行い、塩水噴霧試験や電気化学測定により評価したところ、140℃以上での処理が望ましいことが明らかとなった。さらに、表面酸化処理前に機械加工を施すことで、耐食性が向上することが判明した。

1. 緒言

近年、アルミニウムに替わる軽量化用部材としてマグネシウム合金が注目されつつある。マグネシウム合金の密度は鉄鋼材料の1/4、アルミニウム合金の2/3と軽量であり、さらに比強度・比剛性が高いため¹⁾管体等では薄肉化が可能である上、振動吸収性やリサイクル性の面も優れている。

マグネシウム合金部品の成型は現在そのほとんどがダイカスト法により成型されている。ダイカスト法は成型性が良好であるものの、鑄造欠陥による強度低下や外観、表面処理への影響がある。またマグネシウム溶湯は酸化防止のため六フッ化硫黄ガス等を用いているが、温室効果ガスのため環境負荷が大きい上、発火などに対する安全管理も必要である。一方で、塑性加工、例えばプレスなどによる成型では板材を成型するため欠陥による強度低下がなく、表面処理も鑄造によるものと比較し行いやすい利点を有するものの、マグネシウム合金は常温ですべり系が少ないため延性も低く、冷間塑性加工性が悪い²⁾ため、温間での加工が必須となる。温間でのプレス成型

は金型内に熱源を配置し板材を間接加熱することが一般的であるが、この方法では加熱効率が悪い³⁾ため加工サイクルタイムが長く、さらにヒーター配置の制限などに起因する加熱ムラなどが生じる。そのため、プレス成型などの塑性加工はダイカストに比べあまり行われていないのが現状である。

そこで本研究は、プレス成型に誘導加熱を用い、マグネシウム合金板を直接・急速に加熱することでサイクルタイムの短縮による生産性向上ならびに成型性の向上を図るとともに、マグネシウム合金表面に対し、耐食性の向上や外観機能の付与を行うことを目的とした。

本年度はプレス加工によるヘミング曲げを想定した曲げ金型をAZ61合金展伸材について誘導加熱による短時間昇温を用いた曲げ加工試験を行い、加熱温度が成型性に及ぼす影響について調査を行った。また、耐食性向上を目的とした表面酸化処理をオートクレーブにて行い、処理後の試験片の耐食性の評価および検討を行った。さらに、表面酸化膜処理の実用的な展開を考えた場合、表面酸化処理前のマグネシウム合金表面は表面清浄のためのブラスト加工や、意匠性を高めるための機械加工・研磨加工が施されることが想定される。そこで、機械加工されたマグネシウム合金に対する表面酸化処理膜形成および耐食性に及ぼす影響について検討を行った。

※1 権田金属工業(株)

※2 藤精機(株)

※3 国立大学法人山梨大学

2. 実験方法

2-1 供試材

供試材として表面に機械研磨が施された500×500mm、厚み1mmのAZ61展伸材を用いた。供試材の化学成分を表1に示す。この供試材から曲げ加工試験片として15mm×50mmを圧延方向(RD)と長辺方向が一致するように、また表面酸化処理用試験片として50mm×30mmを機械加工により作成した。

2-2 曲げ加工試験

図1に曲げ加工試験に用いた装置の外観を示す。試験装置は誘導加熱装置(400kHz, 20kW)、サーボプレス機、試験片搬送用のロボシリンダで構成されている。高周波加熱装置は放射温度計により加熱中の試験片温度を随時計測し、計測結果を基に設定した条件にて試験片温度が制御できる構造となっている。

曲げ加工試験における試験片加熱温度は、マグネシウムのすべり系が一般的に活発になると言われている(参考文献)300℃を参照し、成型限界を調査する目的で下限を250℃、以降50℃毎に300, 350, 400, 450℃の5水準と

表1 供試材の化学成分 (wt%)

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

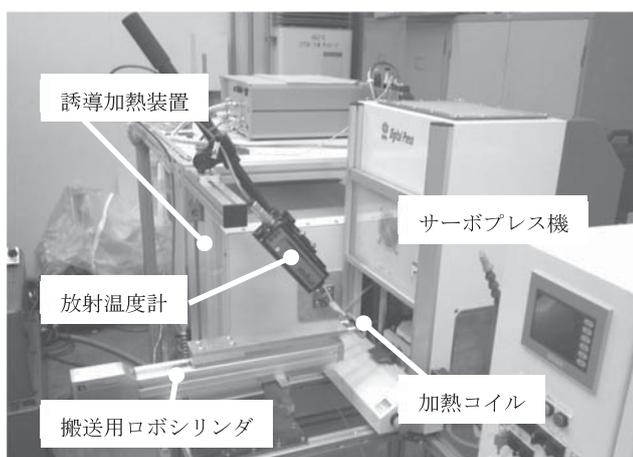


図1 曲げ加工試験装置全景(誘導加熱装置, サーボプレス機, 搬送用ロボシリンダ)

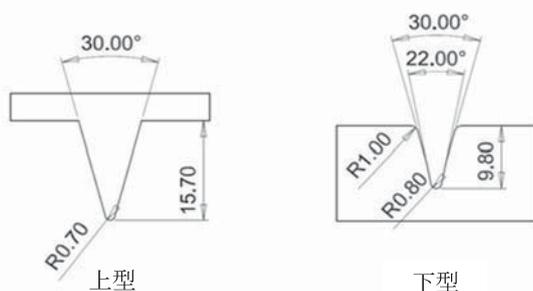


図2 曲げ金型形状(単位: mm)

した。昇温速度は工業的な応用を考慮し、約90℃/秒と可能な限り大きな昇温速度を設定した。

曲げ加工は誘導加熱により各温度まで加熱された直後の試験片を、搬送用ロボシリンダにてサーボプレス内に設置したプリヘミング型を模した金型に搬送することで行った。図2に使用した金型の形状を示す。曲げ加工条件は、上型の押し込み速度を15mm/sec, 押し込み量5mmで行った。

搬送用ロボシリンダによる試験片搬送条件は、フィード速度600mm/秒(搬送タクト約0.6秒)とし、加熱直後の試験片の搬送から曲げ加工試験が完了するまで約2秒以内で行われるようにした。

曲げ加工試験後の曲げ外周部は、「自動車用高強度アルミニウム合金板材のヘミング試験方法」(JIS H 7701, 2008)の判定基準に基づき、表面状態の目視による確認および表面粗さRzにより評価を行った。

2-3 表面酸化処理

表面酸化処理はアセトンで超音波洗浄した試験片をオートクレーブ装置チャンバー内に設置し、温度、湿度および圧力を変化させて実施した。図3にオートクレーブ装置外観および処理チャンバー部概要を、表2に表面酸化処理条件を示す。また、機械加工されたマグネシウム合金

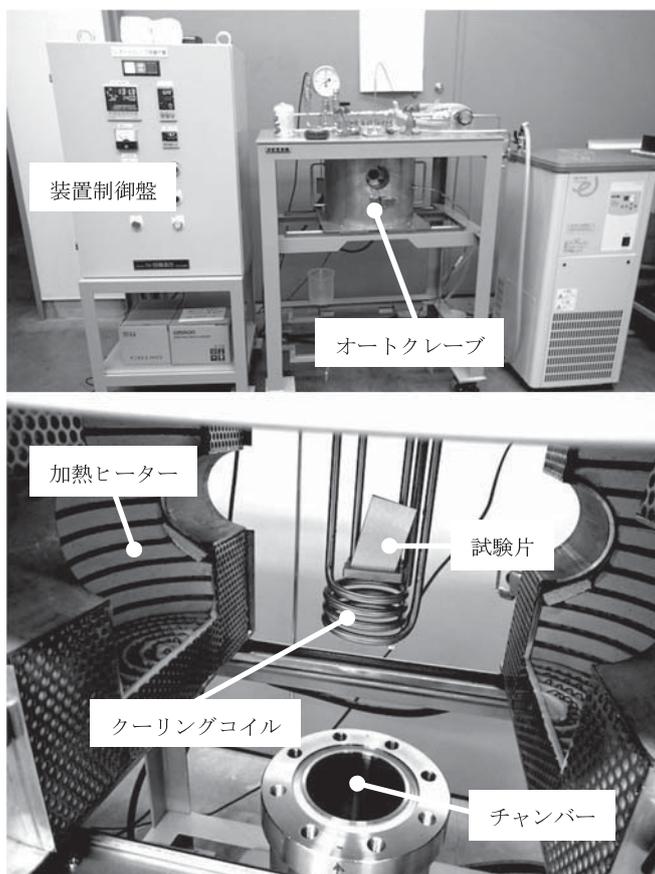


図3 オートクレーブ装置外観および処理チャンバー部の概要

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	

に対する表面酸化皮膜の形成状況を調べるため、処理前の試験片にサンドブラスト、バフ研磨による鏡面加工、ヘアライン加工を施した。

表面酸化処理後の試験片はX線回折（格子ガク、SmartLab）により水酸化マグネシウムの形成状況について確認を行った。X線測定はCu管球とし、出力40kV、30mAで行った。また、耐食性は塩水噴霧試験および電気化学測定により評価を行った。塩水噴霧試験はJIS Z 2371に準拠して行い、72時間経過後の試験片について目視による評価を行った。電気化学測定はHZ-3000（北斗電工（株））を使用し、電気化学セルにはVM-3プレート電極評価セル（格子イーシーフロンティア）を使用した。試験液には5wt%塩化ナトリウム水溶液を用い、参照電極には銀/塩化銀電極、対極には白金電極を使用した。

3. 実験結果

3-1 曲げ加工試験結果

図4に各加熱温度における曲げ加工試験後の曲げ外周部の外観を示す。以降では試験片の呼称を加熱温度ごとにIH250、IH300、IH350、IH400、IH450と呼称する。IH250およびIH300試験片では曲げ外周部において割れが発生したが、IH250試験片では曲げ外周部全域で大きな割れが発生したのに対し、IH300試験片では中央部のみに割れが発生していた。一方、加熱温度350°C以上のIH350、IH400、IH450試験片では目視では割れの発生は認められなかったものの、IH350試験片ではわずかに肌荒れが発生しているように見受けられる。

図5に割れが発生していないIH350以上の試験片の曲げ外周部における表面粗さRzの測定結果を示す。

IH350試験片の曲げ外周部における表面粗さRzは約

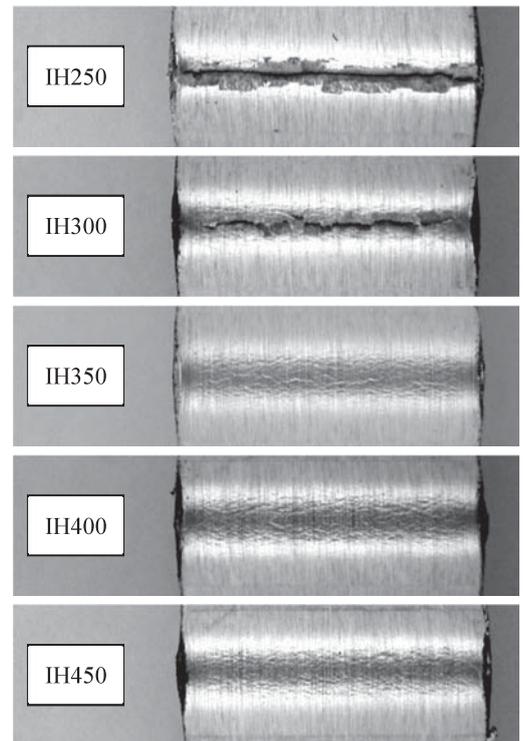


図4 各加熱温度における曲げ加工試験結果

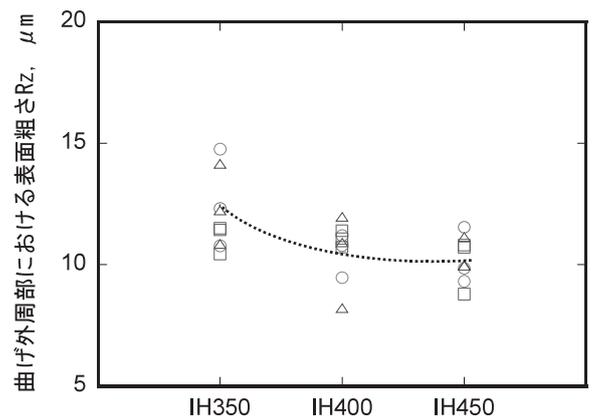


図5 曲げ外周部における表面粗さRz

10~15 μmであり、IH400およびIH450の曲げ外周部における表面粗さRzはほぼ同等で約8~12 μmであった。曲げ外周部の外観および表面粗さRzの結果から、誘導加熱による急速短時間加熱により曲げ加工を行う場合は加熱温度400°C以上にすることが望ましいと考えられる。

この結果をもとに、試験片を450°Cまで加熱して1段目の曲げ加工を行い、約120°に曲げられた試験片に対して再度450°Cまで加熱し、2段目の曲げ加工（180°曲げ）を実施したところ、図6に示すように180°曲げ外周部で割れが発生することなく、180°曲げを達成することができた。

3-2 表面酸化処理結果

図7にオートクレーブを用いて表面酸化処理を行った試験片表面のX線回折測定結果を示す。これまでに得ら



図6 180° 曲げ試験片

れている知見として、HAST チャンバーにより表面酸化処理を行うと、処理温度 105°C 以上で水酸化マグネシウム膜の生成が確認され、処理温度が高温になるほど膜厚が増大することが確認されている²³⁾。水酸化マグネシウムの回折ピークは 2θ が 18.44°, 32.82°, 37.98°, 50.84°, 58.63°, および 62.13° の位置に検出されるが、その中でも変化が捉えやすい 37.98° の回折ピークで比較を行った。

オートクレーブにより処理を行った試験片は HAST チャンバーによる処理結果とよく合致しており、処理温度 130°C までの試験片では表面の色味の変化は認められるものの、水酸化マグネシウムに起因するピークを確認することができなかった。これは、X 線の水酸化マグネシウムに対する侵入深さが約 170 μm (線源: Cu) であるため、十分な回折線強度を得ることができないためである。

一方、処理温度 130°C 以上の試験片ではピークが認められることから、十分な回折線強度が得られる膜厚が生成されていると考えられ、処理温度の上昇に伴い酸化反応が促進され、ピーク強度が増大していくことが確認された。

表 3 に表面酸化処理を行った試験片の、塩水噴霧試験開始から 96 時間後の外観を示す。表面酸化処理を施さない未処理の試験片では全面が腐食されたが、表面酸化処理を施した試験片は、処理温度が低い ST100, ST110, ST120 試験片では未処理の試験片ほど腐食は見受けられないものの、部分的な腐食が観察された。その一方で処理温度が 130°C 以上の試験片には腐食の痕跡は認められなかった。

図 8 に電気化学測定による電流密度の測定結果を示す。電気化学測定は同一電位における電流密度、すなわち電流の流れ易さを比較することで腐食を定量的に評価する方法であり、ここに示す電流密度はリニアスイープボルタンメトリー法 (LSV) による自然電位からアノード方向 (酸化反応) に 5mV/sec の掃引速度で分極したときの

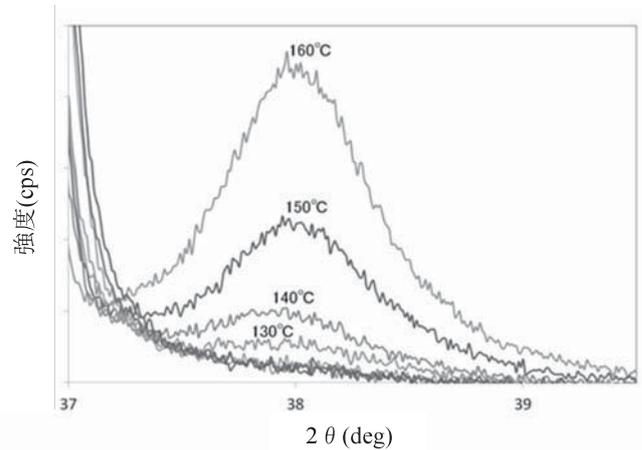


図7 X線回折測定結果 ($2\theta = 37.98^\circ$ における水酸化マグネシウムピークの比較)

ものである。

ST100 試験片は未処理の試験片とほぼ同等の電流密度の変化挙動を示しているが、処理温度 110°C 以上の試験片では処理温度の上昇に伴い同一電位に対する電流密度が低下していく傾向が見られた。ST110, ST120, ST130 試験片においては、処理温度と電流密度の間に相関がみられなかったが、これは測定位置における膜厚などに影響されたものと考えられる。ST140 および ST150 試験片には明確な変化が認められ、より電流密度が低下していることが確認できる。ST160 試験片は、電流密度が計測できなかったが、これは表面がほぼ不動態化したことによるものと考えられる。

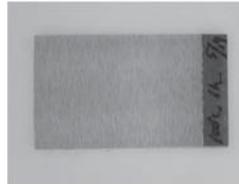
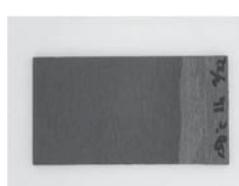
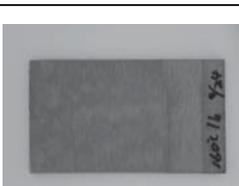
これまでに示してきた X 線回折、塩水噴霧試験後の外観および電気化学測定の結果から、AZ61 マグネシウム合金展伸材の耐食性を向上させるためには、処理温度 140°C 以上で表面酸化処理を行うことが望ましいと思われる。

表 4 に表面研磨 (ヘアライン加工)、バフ研磨による鏡面加工およびサンドブラストを施した後、表面酸化処理を行った試験片の耐食試験前後の外観を示す。ここでの表面酸化処理は、処理温度 140°C で行ったものであり、表面酸化処理後の各試験片の耐食性評価は、5wt% の塩化ナトリウム水溶液に 48 時間浸漬することで行った。

圧延のみの試験片および表面研磨 (ヘアライン加工)、サンドブラストを施した試験片の表面処理膜の形成状態には有意な差異が認められなかったが、鏡面加工を施した試験片は酸化膜の色味が若干の違いが認められた。

塩水浸漬後の試験片外観は、圧延のみの状態では腐食部 (表 4 中に観察される白色点) が認められるが、機械加工を施した試験片は圧延のみの試験片と比較した場合、腐食は明らかに少ないことが分かる。また、機械加工された試験片の中では、サンドブラストされた試験片の耐

表 3 塩水噴霧試験前後の試験片外観

試験片	試験前	試験後
未処理		
ST100		
ST110		
ST120		
ST130		
ST140		
ST150		
ST160		

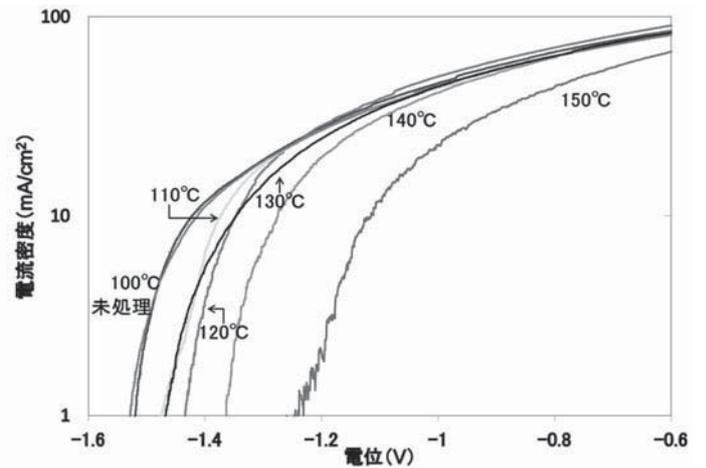
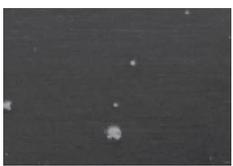


図 8 電気化学測定における各試験片の電流密度

表 4 機械加工を施した試験片の表面酸化処理後の耐食性評価結果

機械加工	表面酸化処理後	耐食性試験後
なし (圧延のみ)		
表面研磨 (ヘアライン)		
鏡面		
サンド ブラスト		

食性をもっとも良好であると思われる。機械加工により耐食性が向上する要因については、別途詳細に検証を行う必要があるが、機械加工による加工ひずみが導入されたことで表層部が活性となり、酸化処理が促進されたためであると考えられる。

4. 結 言

AZ61 合金展伸材について誘導加熱による短時間昇温を用いた曲げ加工試験を行い、加熱温度が成型性に及ぼ

す影響，また，耐食性向上を目的とした表面酸化処理ならびに機械加工されたマグネシウム合金に対する表面酸化処理膜形成および耐食性に及ぼす影響について検討を行ったところ，以下の結論を得た．

- (1) 誘導加熱を用いた急速短時間加熱による曲げ加工試験を行ったところ，曲げ加工を行う場合加熱温度は 400℃以上が望ましいことが判明した．また，加熱温度 450℃で 1 段目の曲げ加工を行い，同温度で 180° 曲げを実施したところ，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．
- (2) 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には 140℃以上で表面酸化処理を行うことが望ましいと思われる．
- (3) 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耐食性が向上することが判明した．また，本実験で行った機械加工（ヘアライン加工，鏡面，サンドブラスト）の中では，サンドブラストによるものの耐食性が最も良好であった．

参考文献

- 1) 尾崎智道，鎌土重治，黒木康徳，田中徹，伊牟田守：IHI 技報，Vol.51，No.1(2011)
- 2) 鈴木大介ら：山梨県工業技術センター研究報告，Vol.27，p28-32(2013)
- 3) 鈴木大介ら：山梨県工業技術センター研究報告，Vol.28，p24-28(2014)