

マグネシウムの腐食特性に関する試験研究 (第 1 報)

行武 栄太郎* 石川 洋明** 飯村 修志** 早乙女 秀丸*

上田 聖* 石川 裕理* 岡部 弘文* 浅野 俊之**

1. はじめに

近年、マグネシウム合金は輸送機器部品、情報携帯端末部品など、軽量化が必要な部材への利用が拡大している。しかし、その多くは携帯電子機器カバー、ダイカストによるエンジンカバー、スピーカーコーン等溶接構造を有さない製品である。一方、自動車産業ではテラードブランクとしてすでに各種鉄鋼材料を接合で組み合わせ、材料選定の最適化を図り軽量化を進めている。

代表的なマグネシウム合金については材料の腐食特性データ¹⁾や疲労データ²⁾はあるが、接合部に関する腐食特性データ、疲労データの蓄積が不十分なため製品設計が遅れている。今後、各製品の更なる軽量化を実現するには、各種マグネシウム合金及びアルミニウム合金等異種金属との組み合わせによる重量、強度の最適化が重要である。

2. 目的

本研究では、マグネシウム合金及びアルミニウム合金等との接合部の腐食特性及び疲労特性の評価を行う。接合手段は、軽金属の接合に有効といわれている摩擦撹拌接合 (FSW : Friction Stir Welding) を用いる。対象材料は AZ31, AZ61, AM60, ZK60, LZ 等とし、組織観察、機械的強度試験、疲労試験、低ひずみ速度試験、電気化学インピーダンス試験、X 線回折を行い、各種合金及びその接合部のデータ蓄積及び腐食反応過程、腐食生成物の解析を目的とする。

本研究は 3 カ年 (平成 22~24 年度) を計画しており、本年度は代表的なマグネシウム合金 AZ31, AZ61 の電気化学インピーダンスの測定と摩擦撹拌接合部の機械的特性評価を行った。

3. 研究内容

3.1 供試材

供試材には市販板材の AZ31 マグネシウム合金, AZ61 マグネシウム合金を用いた (板厚 1.5mm, 2.0mm)。Table 1 に供試材の化学組成を示す。

Table 1 化学組成 (mass%)

	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Mg
AZ31	2.85	0.99	0.2	0.02	0.002	Bal
AZ61	5.44	0.98	0.2	0.03	0.005	Bal

3.2 組織観察, 硬さ試験, 引張り試験

接合部とそれ以外の部所の物性を比較するため、組織観察、硬さ試験、引張り試験を行った。試験片は供試材、供試材を焼きなまし処理したもの及び接合部について作成した。焼きなましは加工硬化による内部の

ひずみを取り除き、組織を軟化させ、FSW の加工をしやすくするため行う。硬さ試験は微小ビッカース硬さ試験機で行った。引張り試験は圧延方向と圧延垂直方向から試験片を作製し、インストロン 10t を用いて引張速度 3mm/min で試験した。試験環境は大気雰囲気中で室温とした。

3.3 電気化学測定

実験概略図を Fig. 1 に示す。まず、マグネシウム合金 (AZ31, AZ61) の表面を #4000 まで機械研磨した後、アセトン、イソプロピルアルコールにより洗浄をし、試験片を作製した。次に、この試験片を作用極としてガラスセル内に設置して 30 分間試験溶液に浸した後、電気化学測定 (分極曲線測定、電気化学インピーダンス測定) を行った。参照電極には銀/塩化銀 (飽和塩化カリウム溶液) 電極、対極には白金を用いた。なお、この測定で使用したガラスセル内のテフロン樹脂には加工が施されており、このテフロン樹脂に試験片を押しつけて設置することで、試験片の直径 10mm の部分のみを試験溶液に接触させて電気化学測定を行うことができる。

分極曲線測定はポテンシオスタット (Solartron 1287 型) を用いて行い、走査電位範囲は開回路電位に対して -0.2V~+2V、掃引速度は 1mV/sec とした。また、電気化学インピーダンス測定は前述したポテンシオスタットと周波数応答解析器 (Solartron 1260 型) を組み合わせて、周波数範囲 1MHz~10MHz、交流振幅 10mV-rms で開回路電位にて行った。電気化学測定の試験溶液には 0.01M 硫酸ナトリウム溶液を用いた。

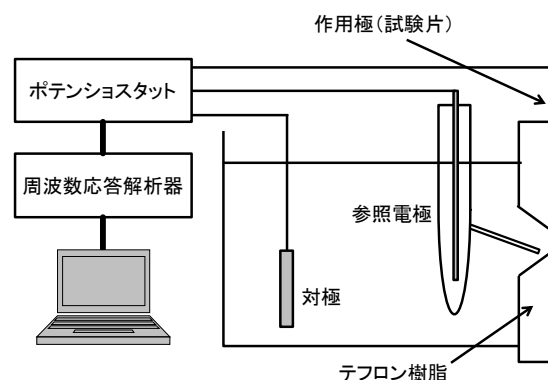


Fig. 1 実験概略図 (電気化学測定)

3.4 摩擦撹拌接合

摩擦撹拌接合は、中心部に突起 (プローブ) のある回転ツールを高速で回転させながら被加工材へ挿入し接合部に沿って回転ツールを移動させ接合する方法で、固相状態で接合が可能である。その結果、凝固

割れがなく、熱ひずみも小さい特徴がある。摩擦攪拌接合の原理を Fig. 2 に示す。接合ツール移動方向と接合ツール回転方向が一致する側を AS : advancing side, 接合ツール回転方向が一致しない側を RS : retreating side と呼ぶ。

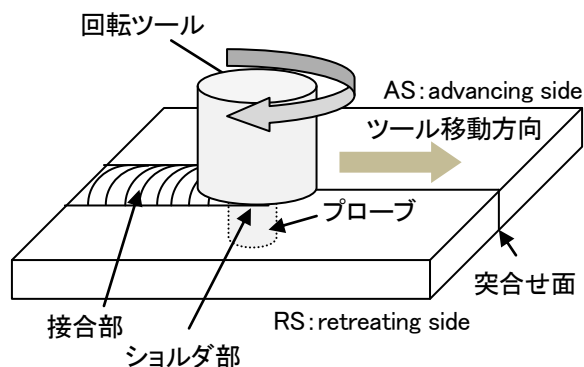


Fig. 2 摩擦攪拌接合の原理

接合ツール形状はショルダ径 $\phi 20\text{mm}$ 、プローブ径 $\phi 8\text{mm}$ 、長さ 1.5mm 、 1.2mm の 2 種類を用いた。プローブには M8 のネジ加工を施した。接合条件は、ツール回転数 (rpm) は 1000, 1500, 2000, 2500, ツール移動速度 10mm/sec とした。回転ツール接触後の予熱時間は 10sec 、回転ツール角度は約 3° とし各種回転数で摩擦攪拌接合試験を行った。試験環境は大気雰囲気とした。

接合は圧延方向及び圧延垂直方向に行い、引張り試験により接合強度を比較した。圧延方向とは圧延方向同士を向い合せて突き合せたもの、圧延垂直方向とは圧延方向の側面同士を突き合せたものとする。

また、板厚の異なる接合 ($1.5\text{mm} \times 2.0\text{mm}$) も評価した。摩擦攪拌接合には日東制機株式会社 FF-20IV-FSW を用いた。Fig. 3 に摩擦攪拌接合装置を示す。



Fig. 3 摩擦攪拌接合装置

4. 研究結果と考察

4.1 組織観察、硬さ試験、引張り試験

板厚 1.5mm の AZ31, AZ61 について熱処理前後の結晶粒径の違いを Fig. 4, Fig. 5 に示す。AZ31 では約 $5\mu\text{m}$ の結晶粒が熱処理後約 $10\mu\text{m}$ 、AZ61 では約 $10\mu\text{m}$ の結晶粒が熱処理後約 $25\mu\text{m}$ となり、熱処理で結晶粒径が 2 倍以上に成長した。

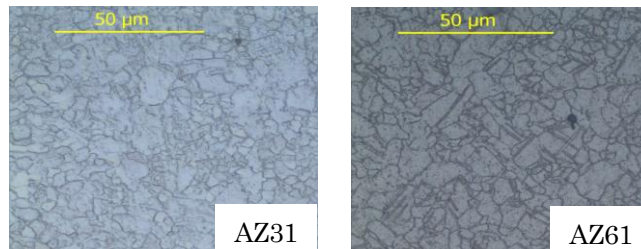


Fig. 4 マグネシウム合金組織写真（熱処理前）

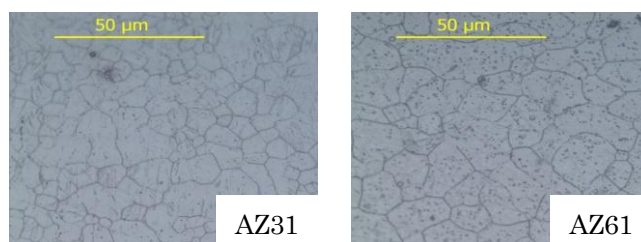


Fig. 5 マグネシウム合金組織写真（熱処理後）

板厚 2.0mm では AZ31, AZ61 とも板厚 1.5mm と比べ結晶粒が大きく $25\mu\text{m}$ 以上を示した。熱処理後、結晶粒径の大きな変化はなく $30\mu\text{m}$ を示した。

熱処理前は AZ31, AZ61 とも粒径にばらつきがあり $20\mu\text{m}$ 以上の結晶粒も観察されたが、熱処理後ばらつきは小さくなり再結晶した等軸の結晶粒が観察された。平均粒径をまとめたものを Table 2 に示す。

Table 2 平均粒径 (μm)

	AZ31		AZ61	
板厚(mm)	1.5	2.0	1.5	2.0
熱処理前	5	>25	10	>25
熱処理後	10	30	25	30

熱処理で加工しやすくなった結果を Fig. 6 に示す。AZ31 より AZ61 の方が低下率大きいのは熱処理前後の結晶粒径の差が大きいことに起因している。

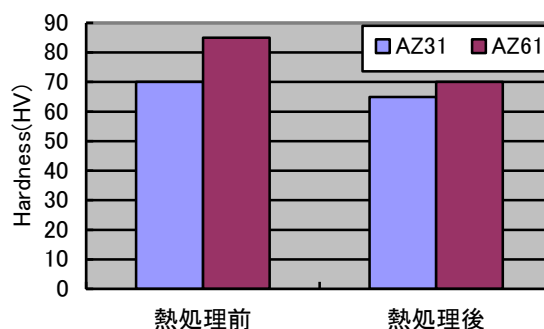


Fig. 6 熱処理前後での硬さ変化

Table 3 に板厚 1.5mm の AZ31 と AZ61 の熱処理前後の引張強さを示す。熱処理を行うことで AZ31, AZ61 共に引張強度の低下が確認された。これは結晶粒が大きくなり硬さが低下したことに起因する。熱処理前では圧延方向 (0°) より圧延垂直方向 (90°) の引張強さが大きい傾向があるが、AZ61 は熱処理によって方向の違いによる差が小さくなった。再結晶化により均質化したためと考えられる。

Table3 引張り強さ (MPa)

	AZ31		AZ61	
圧延方向	0°	90°	0°	90°
熱処理 前	288	294	325	349
熱処理 後	267	273	307	318

4.2 電気化学測定

マグネシウム合金の腐食特性を評価するため、電気化学測定を行った。AZ31 (板厚 1.5mm) と AZ61 (板厚 1.5mm) の分極曲線測定結果を Fig. 7 に示す。

マグネシウムの腐食領域 (酸化領域) である -1.5V $\sim$ -0.5V 付近に着目すると、全ての電位領域において、AZ31 の電流値は AZ61 よりも大きくなっているのが分かる。電流値の大きさは反応のし易さと関連しているため、電流値が小さいほど腐食反応が起こり難いことを表している。したがって、Fig. 7 より AZ31 よりも AZ61 の方が腐食しにくいことが分かる。

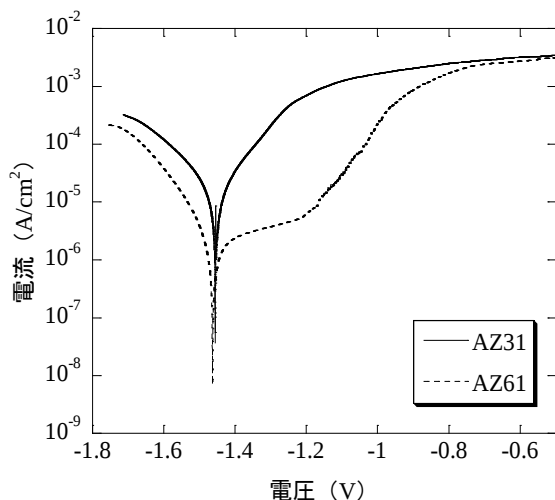


Fig. 7 分極曲線測定結果

電気化学インピーダンス測定結果の模式図を Fig. 8 に示す。これはナイキストプロットと呼ばれ、横軸に交流抵抗の実数成分 (Z') を、縦軸に交流抵抗の虚数 (負) 成分 ($-Z''$) を描いたものである。

円弧の形状から、Fig. 8 測定結果は三つの領域に分けることができる。領域Ⅰは測定に使用する溶液や導線、導線と電極の接触部に起因するもの、領域Ⅱは腐食反応に起因するもの、領域Ⅲはマグネシウム表面の皮膜に起因するものであると考えられる。これらの半円弧は、その直径が大きいほどそれぞれの抵抗成分が

大きいことを示している。すなわち、領域Ⅱの半円弧の直径が小さいほど腐食反応が起こり易いといえる。

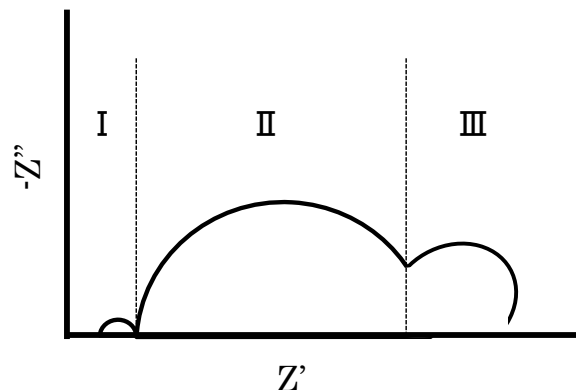


Fig. 8 ナイキストプロット (模式図)

AZ31 と AZ61 の電気化学インピーダンス測定結果を Fig. 9 に示す。同じ板厚 1.5mm の AZ31 と AZ61 を比較すると、領域Ⅱにおける半円弧の大きさが AZ31 の方がはるかに小さい。したがって、AZ31 は AZ61 に比べて腐食反応に起因する反応抵抗が小さい、つまり腐食し易いことが分かった。次に、板厚の違いをみると、AZ31 の板厚 1.5mm の方が板厚 2.0mm より半円弧がやや小さい。板厚が薄い方が腐食反応抵抗も小さい、つまり腐食し易いことが分かった。

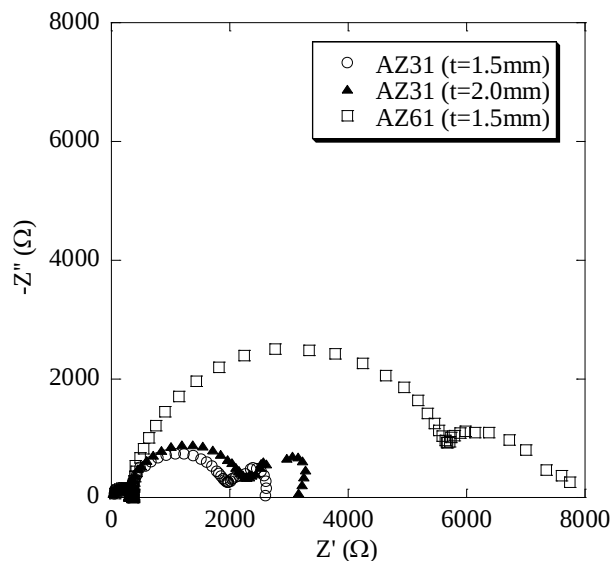


Fig. 9 電気化学インピーダンス測定結果

4.1 より、板厚が薄い方が結晶粒径も小さかったことから、結晶粒径が小さく粒界が多い方が、腐食反応が起こり易いと考えられた。このことから、腐食反応は結晶粒界が起点となり進行することが示唆された。

以上のように、マグネシウム合金 (AZ31, AZ61) について、合金組成や結晶粒径の違いが腐食特性に及ぼす影響に関する知見が得られた。結晶粒径の大きさと腐食特性の関連性については、今後さらに詳細に検討する予定である。

4.3 摩擦撈拌接合

Fig. 10 に AZ31 摩擦撈拌接合部の垂直断面組織写真を示す。完全に再結晶した等軸の結晶粒が観察された。平均粒径は約 $10\mu\text{m}$ であるが、摩擦撈拌で強加工され $10\mu\text{m}$ 以下の微細な結晶粒が観察された。

回転ツールの回転数 1500rpm で接合した場合、接合部に空隙等の欠陥は観察されなかったが、回転数 2000rpm 以上では接合部には空隙が観察された。撈拌し過ぎたため供試材が軟化し塑性流動速度が大きくなり内部にキャビティーが発生したと考えられる。また、回転ツール移動速度を速くすると同様に接合部に空隙が発生した。

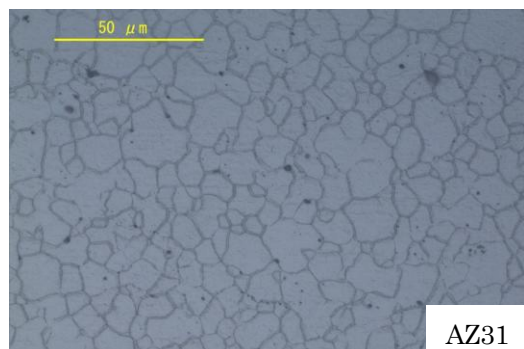


Fig. 10 摩擦撈拌接合部 組織写真

Fig. 11 に AZ31 (板厚 1.5mm, 非熱処理材) を用いた摩擦撈拌接合部の垂直断面の硬さ試験結果を示す。回転ツール接触面より深さ方向に 4 か所 (表面 $\sim$ 0.3mm, 0.6mm, 0.9mm, 1.2mm) の硬さを接合中心部から AS, RS 方向に各 15mm 幅で観察した。

摩擦撈拌中央部は強加工により結晶粒が微細化されているが母材と比べ硬さが低下している。これは、摩擦熱による加工組織の再結晶による軟化が影響していると思われるが、さらに検討が必要である。

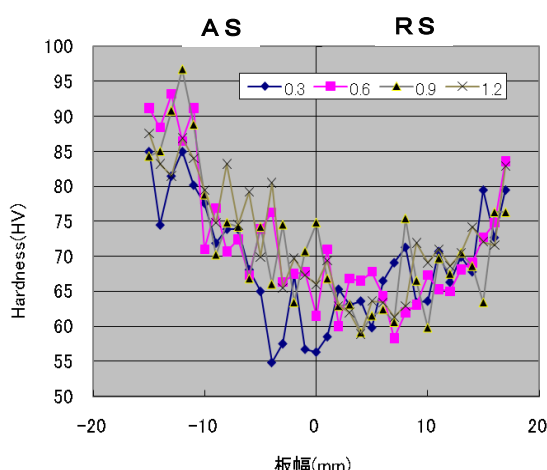


Fig. 11 摩擦撈拌接合部の硬さ変化 (AZ31)

深さ方向については、摩擦撈拌中心部 (板幅 $-4\sim 4\text{mm}$) つまり回転ツールピン ($\phi 8$) が撈拌する範囲の硬さが最も低く 60HV 以下を示した。中心部では、表面

$\sim 0.3\text{mm}$ の硬さが最も低く、深さ方向に硬さが上昇しており、Fig. 6 の熱処理後以上の値を示した。これは、回転ツールピンによる高い加工ひずみにより内部がより硬化したと考えられる。

Fig. 12 に AZ31 と AZ61 (板厚 1.5mm, 非熱処理材) を圧延方向で接合した摩擦撈拌接合前後での引張強度を示す。接合後の引張強度は母材強度と比べ約 10%低下した (継手効率: 約 90%)。破断部は接合部中心から約 5mm ずれており、撈拌による強加工と摩擦による熱影響が起因していると考えられる。

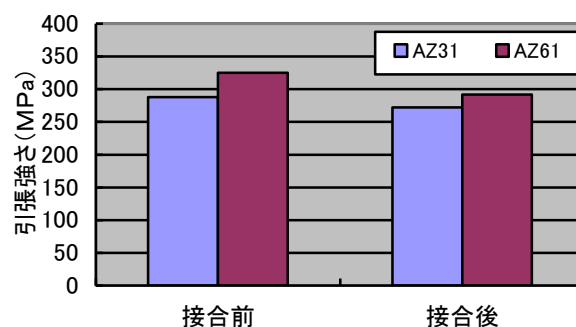


Fig. 12 摩擦撈拌接合部の引張り強さ (AZ31)

次に、板厚が異なる摩擦撈拌接合を AZ31 で行った結果、AS に厚板 (2.0mm)、RS に薄板 (1.5mm) を設置すると接合可能であるが、板厚を入れ替える (AS: 1.5mm, RS: 2.0mm) と接合部中心に空隙、欠陥が発生し接合が困難になった。摩擦撈拌接合では、AS の材料を RS へ塑性流動させ接合するため、AS に十分な材料が必要である。板厚が異なる場合 AS に材料が不足する接合部に欠陥発生の可能性が高まる。AS を厚板にすることで十分な材料供給が可能となり欠陥なく接合できることが確認できた。

5. まとめ

- ・AZ31, AZ61 とともに 300°C で熱処理することで、硬さ、引張強さが低下した。
- ・AZ61 は AZ31 より反応抵抗が大きく腐食しにくいことが電気化学インピーダンス法で確かめられた。
- ・結晶粒径の小さい方が腐食反応が起きやすく、腐食反応は粒界が主な起点となると考えられる。

6. 今後の予定

他のマグネシウム合金についても試験を行い、系統的データの蓄積及び解析を行う。また接合部の疲労強度、応力腐食割れ及び腐食特性を機械的、電気化学的に測定・解析する。

参考文献

- 1) 福崎昌宏, 田村洋介, 河野紀雄: 軽金属 55 (2005) 389-394
- 2) 楠川量啓, 高尾健一: 日本機械学会論文集. A 編 72 (2006), 1737-1743