

難燃性マグネシウム合金鑄造材の不純物制御に関する研究(第3報)

園田正樹・高橋芳朗

機械・金属担当

Research of Controlled method for Impurity Elements in Casting Non-combustible Magnesium Alloy(3rd Report)

Masaki SONODA・Yoshiro TAKAHASHI

Mechanical and Metallurgical Engineering Group

要 旨

難燃性マグネシウム合金の燃えにくく取り扱いやすいという特徴を活かし、近年新たな分野へのマグネシウム事業展開が期待されている。しかし、高温で溶融するとステンレス鋼製のつぼから鉄が混入し、耐食性が低下することが明らかになっている。そこで我々は、平成 25 年度より難燃性マグネシウム合金鑄造材の基盤技術強化策の一つとして、本研究に取り組んだ。本年度は、るつぼ内壁に表面処理を施すことによる、難燃性 Mg 合金溶湯への不純物混入抑制方法の有効性を検証するため、るつぼ内壁に見立てた鋼板に各種表面処理を施し、①表面処理鋼板上で難燃性 Mg 合金を溶融した際の鉄の混入状況、②表面処理層の加熱・冷却の繰り返しに対する耐久性、③表面処理層の難燃性 Mg 合金溶湯に対する耐久性について評価した。その結果、表面処理層上で溶融した難燃性マグネシウム合金中の鉄濃度は、ステンレス鋼板上で溶融した場合より低いことが確認され、プラズマイオン窒化層及び安定化ジルコニア溶射層は、加熱・冷却の繰り返しに対する耐久性及び難燃性 Mg 合金溶湯に対する耐久性に優れていることが確認された。

1. はじめに

マグネシウム合金(以下「Mg 合金」とする。)は、実用構造金属材料の中で最も軽く(アルミニウムの約 2/3、鉄の約 1/4 の重さ)、比強度、制振性、耐くぼみ性、切削性、電磁波遮蔽性、リサイクル性等に優れていることから、携帯電話等の電子機器の筐体材料として利用され、鉄道車両、自動車、ロボット等の輸送機器や産業機器の構造材料としても注目されている。しかし、Mg 合金は塑性加工性等に劣り、燃えやすく、耐食性に劣るという欠点もある。そのため、大半の Mg 合金製品は、歩留まりが高く、量産性に優れたダイカスト法により製造され¹⁾、溶解・鑄造時には地球温暖化ガスである六フッ化硫黄ガスを遮蔽ガスとして用いる等の防燃対策がとられ、耐食性を低減する不純物元素(鉄、ニッケル、銅、けい素など)の含有量は、ASTM 規格により決められている²⁾。

一方、難燃性 Mg 合金とは、Mg 合金にカルシウムを 1~2mass%以上添加して発火温度を 200~300K 上昇させた合金である³⁾。大気中で溶解可能であることから、環境に優しい Mg 合金として注目されている。また、燃えにくいという特徴を活かし、一般社団法人日本鉄道車両機械技術協会の車両材料燃焼試験において、「不燃性」の認定を受けていることから、鉄道車両材料への適用も検討されている⁴⁾。

我々はこのような特徴を活かし、これまで九州地域の大学・研究機関や西日本地域の民間企業と連携して、難燃性 Mg 合金の低コスト溶解・鑄造技術の研究開発に取り組み^{5)~9)}、

難燃性 Mg 合金溶湯の流動性は溶湯温度の上昇とともに改善されることを数値的に把握する⁵⁾など、比較的成本が安い砂型鑄造に関して必要な基礎データの蓄積を進め、薄肉複雑形状部品への適応を検討してきた。

また、その後の研究において、フェライト系ステンレス鋼製のつぼを用いて難燃性 Mg 合金を溶解する際、難燃性 Mg 合金溶湯の保持温度と保持時間の増加にともない、合金中の鉄濃度が増加し、耐食性が低下することが分かった⁸⁾。

Mg 合金のるつぼ材としてフェライト系ステンレス鋼などが使われているが、溶湯温度が 973K を超えると徐々に鉄が溶出し、合金規格を満たせられなくなるため、ダイカスト法における推奨温度は 898~953K とされている¹⁰⁾。しかし、金型内に溶湯を高圧力で瞬間的に押し込むダイカスト法と異なり、砂型鑄造で良好な流動性を得るには、溶湯温度を 973K 以上に保つことが望ましい。したがって、薄肉複雑形状部品などの鑄造に対応するためには、溶湯を高温に保持した状態で鉄などの不純物混入を抑制する溶解方法が求められる。

そこで我々は、平成 25 年度より地場企業における事業展開の支援を目的とした難燃性 Mg 合金鑄造材の基盤技術強化策の一つとして本研究に取り組んだ。本年度は、るつぼ内壁に表面処理を施すことによる、難燃性 Mg 合金溶湯への不純物混入抑制方法の有効性を検証するため、るつぼ内壁に見立てた鋼板に各種表面処理を施し、①表面処理鋼板上で難燃性 Mg 合金を溶融した際の鉄の混入状況、②表面処理

層の加熱・冷却の繰り返しに対する耐久性, ③表面処理層の難燃性 Mg 合金溶湯に対する耐久性について評価した.

フェライト系ステンレス鋼以外の鋼材を Mg 合金のるつぼ材として用いる場合, 耐高温酸化性を向上させて加熱時の酸化スケール(酸化鉄)の発生を防ぐため, 溶融アルミニウムめっきを施し, 大気加熱することで表面を鉄とアルミニウムを含む化合物で覆うアルミナイズド処理が一般的に用いられている¹⁰⁾. 一方, 耐酸化性向上を目的として, 鋼材表面に鉄とアルミニウムとの化合物層を生成させるカロライズ処理は, 少量のアンモニウムを加えた粉末アルミニウム中に埋設して中性雰囲気中で加熱する処理である¹¹⁾が, アルミナイズド処理に比べて工程が少ないため, るつぼの表面処理のコストダウンが期待される. これらをフェライト系ステンレス鋼に施すことで, 973K 以上の難燃性 Mg 合金溶湯との反応をより抑制できると考えられることから, アルミナイズド処理層及びカロライズ処理層の効果について評価した.

また, 鋼材表面に耐溶損性などが優れた窒化物を生成させるプラズマイオン窒化処理は, Mg 合金のダイカスト法において金型表面の保護に使われている¹²⁾ため, 鋼板からの不純物混入抑制が期待できる. また, 耐熱性の優れたセラミックスにおいて, 強度に優れ, かつ熱膨張係数が大きい安定化ジルコニア¹³⁾¹⁴⁾を用いた溶射皮膜も鋼板からの不純物混入抑制が期待できる. したがって, これらの表面処理層についても比較評価した.

2. 実験方法

2.1 本研究の供試材

本研究の供試材として用いた難燃性 Mg 合金(AZX912)の化学成分を **Table 1** に示す. 本供試材を質量 20g, 直径 30mm×高さ 15mm の円柱状試料となるよう加工して実験に供した.

Table 1 難燃性 Mg 合金(AZX912)の化学成分(mass%)

Al	Zn	Mn	Ca	Mg
9.2	0.85	0.27	1.9	残部

また, 実験に用いた表面処理鋼板の母材であるステンレス鋼(SUS430)の日本工業規格に定められた化学成分¹⁵⁾を **Table 2** に示す.

Table 2 ステンレス鋼(SUS430)の化学成分(mass%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe
0.12 以下	0.75 以下	1.00 以下	0.040 以下	0.030 以下	16.00 ~ 18.00	残部

縦 50mm×横 60mm, 厚さ 5mm のステンレス鋼板 (SUS430)に対して, 処理層厚さ約 150 μ m のアルミナイズド処理を施したものの, 処理層厚さ約 300 μ m のカロライズ処理を施したものの, 処理層厚さ約 70 μ m のプラズマイオン窒化処理を施したものと及び処理層厚さ約 300 μ m の安定化ジルコニア溶射処理を施したものを実験に供した.

2.2 表面処理鋼板と難燃性 Mg 合金の界面反応

Fig.1 に実験の模式図を示す. 表面処理鋼板上に難燃性 Mg 合金試料を載せ, その上に試料に含まれる酸素による燃焼を防ぐための黒鉛片を載せた. また, 溶融時に表面処理鋼板上から試料が流れ落ちるのを防ぐため, 同種の表面処理鋼製パイプで囲い, その上にステンレス鋼(SUS430)板を被せた. なお, プラズマイオン窒化処理鋼板及び安定化ジルコニア溶射処理鋼板の実験では, 内壁に処理を施したパイプを用意できなかったことから, 試料とパイプ内壁との反応を抑制するために, 試料を黒鉛パイプで囲い, その上に実験中の黒鉛パイプの劣化による崩壊を考慮して軽い黒鉛板を被せた. これを, 黒鉛粉末を敷いた容器内に収め, 容器ごと横型電気炉内に設置した. 電気炉内にアルゴンガスを流入させ, 1003K を目的温度として, 5K/min の昇温速度で試料を加熱した. 目的温度にて 1 時間保持後に降温した.

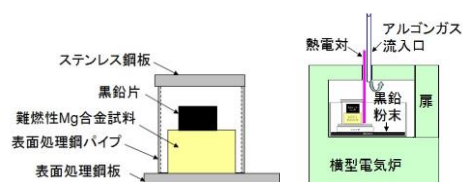


Fig.1 界面反応実験の模式図
(左:試料設置, 右:実験装置)

降温後, 凝固した難燃性 Mg 合金試料を表面処理鋼板から取り外し, 試料底部から 3mm 内側までを削り取り, ICP 質量分析法により鉄濃度を分析した.

2.3 表面処理層の加熱・冷却の繰り返しに対する耐久性評価

縦 20mm×横 10mm, 厚さ 5mm の表面処理鋼板を, 横型電気炉内に設置し, 大気雰囲気中で 1073K を目的温度として, 5K/min の昇温速度で加熱する. 目的温度にて 1 時間保持後, 横型電気炉から取り出して大気中で空冷した. 上述の操作を一定回数繰り返した表面処理鋼板について, 実験前後の重量変化を調べた後, 樹脂埋め, 切断, 研磨し, コロイダルシリカで最終バフ仕上げを行い, 表面処理鋼板断面の様子を観察した.

2.4 表面処理層の難燃性 Mg 合金溶湯に対する耐久性評価

Fig.2 に示すように、縦 20mm×横 10mm、厚さ 5mm の表面処理鋼板を 1003K に熔融保持した難燃性 Mg 合金中に一定時間浸漬した後、取り出した。取り出した表面処理鋼板について、樹脂埋め、切断、研磨し、コロイダルシリカで最終バフ仕上げを行い、表面処理鋼板断面の様子を観察した。

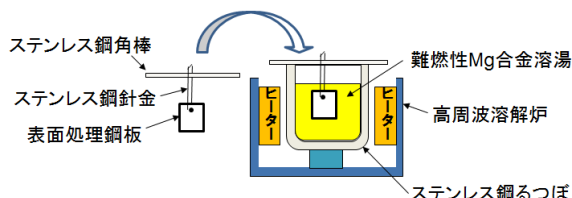


Fig.2 難燃性 Mg 合金溶湯に対する耐久性実験の模式図

3. 実験結果及び考察

3.1 表面処理鋼板と難燃性 Mg 合金との界面反応

Table 3 に実験前後の難燃性 Mg 合金試料の鉄濃度を示す。カロライズ層上の試料の鉄濃度は 10ppm、その他の表面処理層上の試料の鉄濃度は 10ppm 未満であった。比較実験として、ステンレス鋼 (SUS430) 板上に試料を載せ、黒鉛パイプで囲い、その上に黒鉛板を被せて熔融保持した場合、鉄濃度は 31ppm であった。以上の結果より、いずれの表面処理層上の試料の鉄濃度は、ステンレス鋼 (SUS430) 板上に直接載せて熔融保持した場合よりも低いことが確認された。したがって、いずれの表面処理層とも母材のステンレス鋼板からの鉄混入を抑制できていると考えられる。

Table 3 実験前後の難燃性 Mg 合金試料の鉄濃度(ppm)

実験前	<10
アルミナイズド層	<10
カロライズ層	10
プラズマイオン窒化層	<10
安定化ジルコニア溶射層	<10
SUS430 鋼板 (黒鉛パイプと黒鉛板で囲い)	31

3.2 表面処理層の加熱・冷却の繰り返しに対する耐久性評価

Fig.3 に加熱・冷却を繰り返した各種表面処理鋼板の実験前後の重量変化を示す。その結果、いずれも重量の減少は確認されなかった。また、実体顕微鏡による実験後の試験片表面の観察でも、処理層の剥離は確認されなかった。

Fig.4 と Fig.5 に、実験前後のアルミナイズド処理層断面及びカロライズ処理層断面の光学顕微鏡写真を示す。その結果、アルミナイズド処理層、カロライズ処理層ともに、層全体の剥離は確認されなかったが、処理層内にき裂が確認され

た。また、カロライズ処理層のき裂は実験前より深くなっているのが確認された。

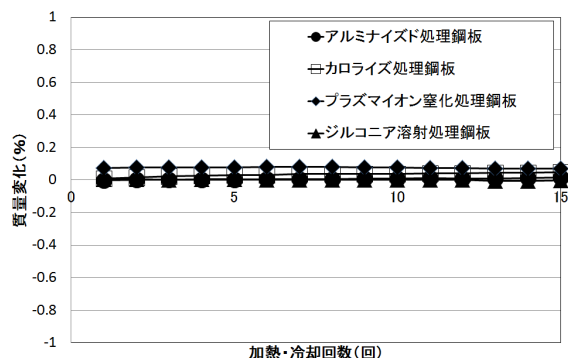


Fig.3 加熱・冷却の繰り返しによる試験片の重量変化

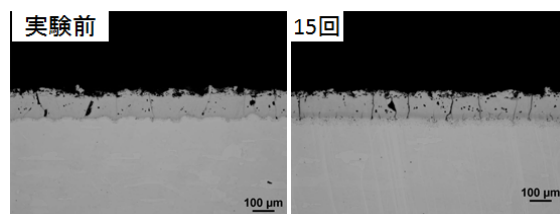


Fig.4 実験前後のアルミナイズド処理層断面

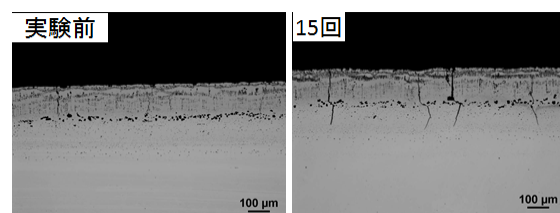


Fig.5 実験前後のカロライズ処理層断面

Fig.6 と Fig.7 に、実験前後のアルミナイズド処理層断面及びカロライズ処理層断面のき裂の光学顕微鏡拡大写真を示す。その結果、アルミナイズド処理層、カロライズ処理層ともに、実験前よりも幅の広いき裂が確認された。これは、加熱と冷却に伴う膨張と収縮の繰り返しによりき裂が進展し、その幅も大きくなったためと考えられる。

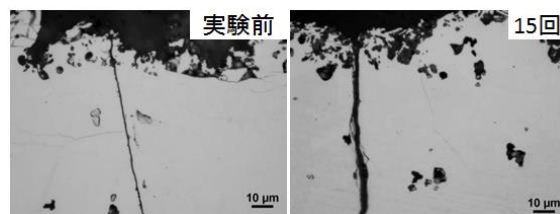


Fig.6 アルミナイズド処理層断面のき裂

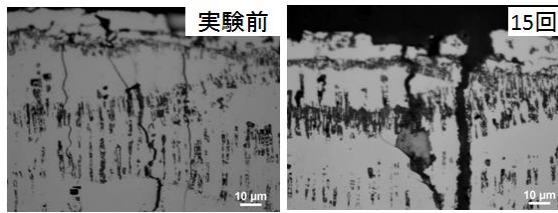


Fig.7 コロライズ処理層断面のき裂

以上の結果より、アルミナイズド処理層、コロライズ処理層をるつぼ内壁の表面処理層として用いる場合、るつぼの使用回数の増加に伴い、き裂の進展による損傷と剥離が予測されるため、再処理または交換の時期を見極めることが重要になると考えられる。

Fig.8 と Fig.9 に、実験前後のプラズマイオン窒化処理層断面及び安定化ジルコニア溶射処理層断面の光学顕微鏡写真を示す。その結果、プラズマイオン窒化処理層、安定化ジルコニア溶射処理層ともに、層全体の剥離及び層内にき裂は確認されなかった。

以上の結果より、プラズマイオン窒化処理層及び安定化ジルコニア溶射処理層は、加熱・冷却の繰り返しに対する耐久性については、るつぼ内壁の表面処理層として適していると考えられる。

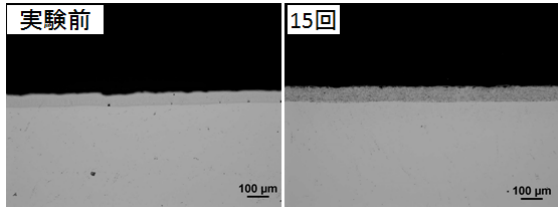


Fig.8 実験前後のプラズマイオン窒化処理層断面

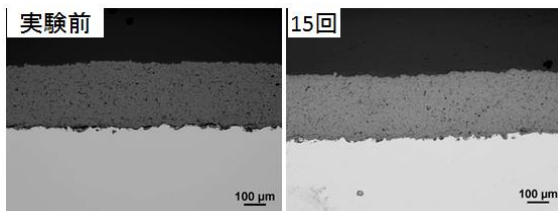


Fig.9 実験前後の安定化ジルコニア溶射処理層断面

3.3 表面処理層の難燃性 Mg 合金溶湯に対する耐久性評価

Fig.10 に、難燃性 Mg 合金溶湯に 1 時間及び 9 時間浸漬したアルミナイズド処理層断面の光学顕微鏡写真を示す。その結果、処理層全体の剥離は確認されなかったが、難燃性 Mg 合金溶湯の浸漬時間の増加にともない表面が粗くなっているのが確認された。

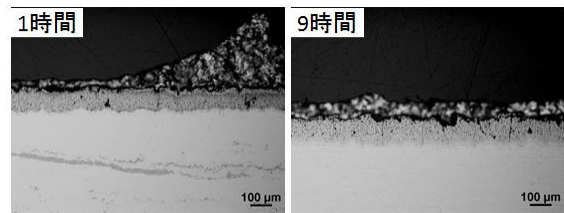


Fig.10 難燃性 Mg 合金溶湯に浸漬したアルミナイズド処理層断面

Fig.11 に、難燃性 Mg 合金溶湯に 9 時間浸漬したアルミナイズド処理層断面の X 線エネルギー分析装置 (EDS) によるマグネシウムの特異 X 線像を示す。その結果、処理層表面のき裂への溶湯の浸透と処理層内におけるマグネシウムの存在が確認された。

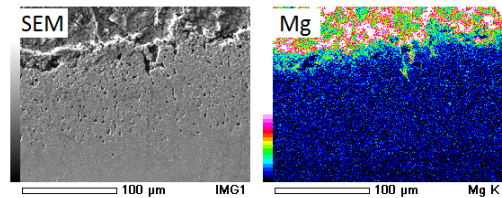


Fig.11 難燃性 Mg 合金溶湯に 9 時間浸漬したアルミナイズド処理層断面のマグネシウムの特異 X 線像

以上の結果より、アルミナイズド処理層は多少の溶湯による浸食があるが、973K 以上の難燃性 Mg 合金溶湯を扱う砂型铸造用るつぼの内壁の表面処理層として適用できると考えられる。しかし、溶湯による浸食とみられる処理層表面の粗化も確認されているので、再処理または交換の時期を見極めることが重要になると考えられる。

Fig.12 に難燃性 Mg 合金溶湯に 1 時間及び 9 時間浸漬したコロライズ処理層断面の光学顕微鏡写真を示す。その結果、層全体の剥離は確認されなかったが、難燃性 Mg 合金溶湯の浸漬時間の増加にともない表面が粗くなっているのが確認された。また、9 時間浸漬した処理層の表面近傍に塊状の相が確認された。

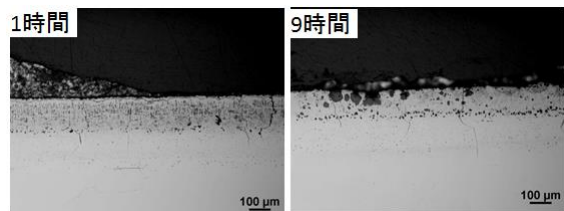


Fig.12 難燃性 Mg 合金溶湯に浸漬したコロライズ処理層断面

Fig.13 に実験前のコロライズ処理層断面の X 線エネルギー分析装置 (EDS) による元素マッピング分析結果を示す. その結果, 矢印で示すように, 実験前の処理層内においても塊状の相が確認され, アルミニウムと酸素の濃化が確認された.

また, **Fig.14** に実験前のコロライズ処理層表面の X 線回折による分析結果を示す. その結果, アルミニウムと母材の元素との酸化物, アルミニウムの酸化物及びアルミニウムと母材の元素との化合物が存在することが確認された. したがって, **Fig.13** の矢印で示す塊状の相はアルミニウムの酸化物であることがわかった.

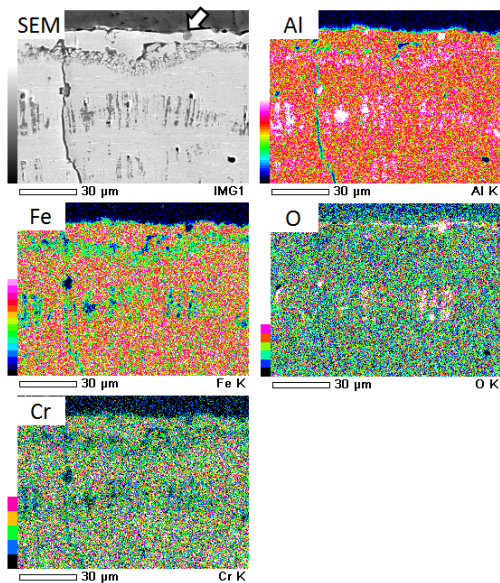


Fig.13 実験前のコロライズ処理層断面の元素マッピング分析結果

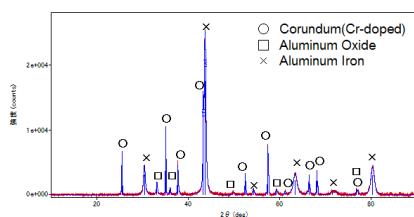


Fig.14 実験前のコロライズ処理層表面の X 線回折による分析結果

Fig.15 に難燃性 Mg 合金溶湯に 9 時間浸漬したコロライズ処理層における塊状の相の周囲の X 線エネルギー分析装置 (EDS) による元素マッピング分析結果を示す. その結果, 相の周囲にマグネシウムが存在することが確認された. また, 処理層表面の窪みと塊状の相の形状が相似であることから, 処理層に存在する塊状の相の周囲へ溶湯が差し込むことで, 塊状の相は周囲の処理層から部分的に剥離し, 欠落してい

るようにみられた.

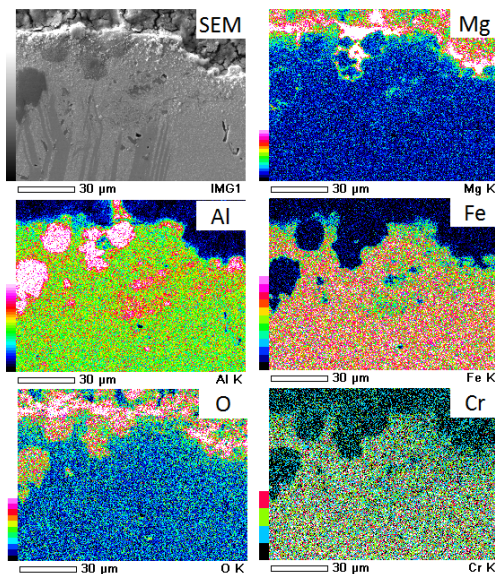


Fig.15 難燃性 Mg 合金溶湯に 9 時間浸漬したコロライズ処理層断面の塊状の相の元素マッピング分析結果

以上の結果より, コロライズ処理層は 1003K の難燃性 Mg 合金溶湯に対し, 層全体が剥離して母材が露出するような損傷は確認されなかった. しかし, 難燃性 Mg 合金溶湯による浸食だけでなく, 塊状の相が欠け落ちることによる損傷も同時に起こっているとみられる. したがって, 難燃性 Mg 合金の砂型铸造用つぼの内壁の表面処理層として用いるには, アルミナイズド処理層と比較して損傷の進行が速くかつ予測しづらく, 再処理または交換の時期を見極めることが難しいため, 適さないと考えられる.

Fig.16 と **Fig.17** に, 難燃性 Mg 合金溶湯に 1 時間及び 9 時間浸漬したプラズマイオン窒化処理層断面及び安定化ジルコニア溶射処理層断面の光学顕微鏡写真を示す. その結果, プラズマイオン窒化処理層, 安定化ジルコニア溶射処理層ともに, 処理層全体の剥離は確認されず, 浸漬時間にもなる表面の粗さの変化は確認されなかった.

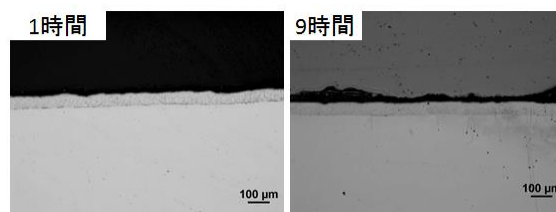


Fig.16 難燃性 Mg 合金溶湯に浸漬したプラズマイオン窒化処理層断面

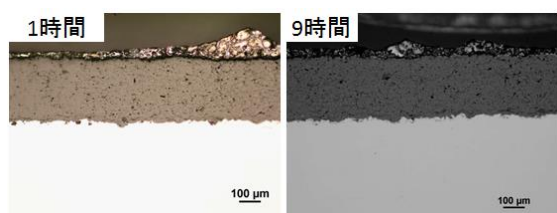


Fig.17 難燃性 Mg 合金溶湯に浸漬した安定化ジルコニア溶射処理層断面

以上の結果より、プラズマイオン窒化処理層及び安定化ジルコニア溶射処理層は、難燃性 Mg 合金溶湯に対する耐久性については、るつぼ内壁の表面処理層として適していると考えられる。

4. まとめ

アルミナイズド処理、カロライズ処理、プラズマイオン窒化処理及び安定化ジルコニア溶射処理の 4 種類の表面処理鋼板上に難燃性 Mg 合金試料を載せて溶融保持することで、難燃性 Mg 合金中への鉄の混入状況を調べた。また、それら 4 種類の表面処理鋼板を加熱保持後、室温で大気冷却することを繰り返すことで、加熱・冷却の繰り返しに対する表面処理層の耐久性を調べた。さらに、それら 4 種類の表面処理鋼板を難燃性 Mg 合金溶湯に一定時間浸漬させることで、難燃性 Mg 合金溶湯に対する表面処理層の耐久性を調べ、以下の結果が得られた。

- 1) アルゴンガスを流入させながら、1003K まで加熱、1 時間保持した場合、いずれの表面処理層上の難燃性 Mg 合金試料においても、ステンレス鋼(SUS430)板上で溶融保持した試料と比較して、鉄濃度は低いことが確認された。
- 2) 1073K で 1 時間大気加熱保持した後、室温まで冷却するサイクルを 15 回繰り返した場合、いずれの表面処理鋼板も、重量減少をともなうほどの処理層の剥離は確認されなかった。しかし、アルミナイズド処理層及びカロライズ処理層においては、処理層内のき裂の幅の拡大が確認された。一方、プラズマイオン窒化処理層及び安定化ジルコニア溶射処理層においては、処理層内にき裂は確認されなかった。
- 3) 1003K で溶融保持した難燃性 Mg 合金溶湯に 9 時間浸漬した場合、いずれの表面処理鋼板も、処理層全体が剥離して母材が露出するような損傷は確認されなかった。しかし、アルミナイズド処理層においては、溶湯による浸食とみられる層表面の粗化が確認された。また、カロライズ処理層においては、溶湯による浸食と表面近傍にあるアルミニウムの酸化物の欠落によるとみられる層表面の粗化が確認された。一方、プラズマイオン窒化処理層及

び安定化ジルコニア溶射処理層においては、浸漬時間にとまらぬ粗さの変化は確認されなかった。

5. 参考文献

- (1) 才川清二:自動車軽量化に向けたマグネシウム合金 鋳物の開発動向;軽金属, 第 60 巻第 11 号(2010), 571-577
- (2) 伊藤茂:マグネシウムの製錬/溶解・鋳造;軽金属,第 59 巻(2009)第 7 号,371-381
- (3) 上野英俊:マグネシウム合金の難燃化と応用技術, MATERIAL STAGE,Vol.4(No.8)(2004),P.41-P.47
- (4) 上田光二:難燃性マグネシウム合金押出製品, 近畿 車輛技報 第 11 号(2004.11), P.38-P.41
- (5) 高橋芳朗, 園田正樹, 重光和夫, 吉松研一:難燃性 マグネシウム合金の流動性に及ぼす鋳込温度および塗 型の影響, 平成 19 年度大分県産業科学技術センター研 究報告
- (6) 園田正樹, 高橋芳朗, 宮原広郁:難燃性マグネシウム 合金の凝固過程における金属組織変化, 平成 20 年度大 分県産業科学技術センター研究報告
- (7) 園田正樹, 高橋芳朗, 宮原広郁:難燃性マグネシウム 合金鋳造材の材料特性:平成 21 年度大分県産業科学 技術センター研究報告
- (8) 園田正樹, 高橋芳朗, 清水慎吾:難燃性マグネシウム 合金リサイクル材の各種溶解・鋳造条件下における不純 物元素及び耐食性:平成 23 年度大分県産業科学技術 センター研究報告
- (9) 園田正樹, 高橋芳朗, 清水慎吾:難燃性マグネシウム 合金の溶解過程における不純物元素抑制方法の検討: 平成 24 年度大分県産業科学技術センター研究報告
- (10) 榎原勝弥:マグネシウム合金とその鋳造;鋳造工学, 第 86 巻(2014)第 8 号, 639-651
- (11) 星野重夫:硬い表面-作り方と評価方法-, 槇書店, (1998), 170
- (12) 河田一喜:ダイカスト金型表面処理の最新動向, 素形 材, 2008, 11-17
- (13) 奥田 博 他編:ファインセラミックスその機能と応用, 日本規格協会, (1989), 28
- (14) 株式会社ニッカトール:特殊耐火物カタログ, (2007)
- (15) 熱間圧延ステンレス鋼板:日本工業規格, JIS G 4304(2012),P6