

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1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 (1st Report)

Masaki SONODA・Yoshiro TAKAHASHI
Mechanical and Metallurgical Engineering Group

要 旨

近年、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た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、難燃性マグネシウム合金を高温で溶解すると、鉄系るつばから鉄が混入し、耐食性を低下させることがこれまでの研究により明らかになっている。そこで我々は、難燃性マグネシウム合金と鉄系るつば内壁との界面現象をより詳細に把握し、不純物元素の混入抑制に有効な方法を検証するため、(1)ステンレス鋼板上で溶解した難燃性マグネシウム合金の不純物元素の濃度変化、(2)ステンレス鋼板上に塗布した耐熱皮膜の耐久性について調査した。その結果、鉄の濃度は溶融直後から保持温度 1003K までの加熱・保持に伴い徐々に増加し、クロムの濃度は保持温度 1003K 到達後から徐々に増加することが確認された。また、難燃性マグネシウム合金が接触していた部分において耐熱皮膜の剥離が確認された。

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、携帯電話やパソコン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 合金は耐食性、常温塑性加工性等に劣り、燃えやすいという欠点が課題となっている。

一方、難燃性 Mg 合金とは、旧工業技術院九州工業技術研究所(現独立行政法人産業技術総合研究所九州センター)で開発された合金で、汎用 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¹⁾。溶解時の防燃用遮蔽ガスとして地球温暖化ガスである六フッ化硫黄を使用せず、大気中で溶解を可能とすることから、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、「不燃材」の認定も受けていることから、鉄道車両用部材への適用も検討されている²⁾。

我々はこのような特徴を活かした実用化研究の中で、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

発を進め、鑄造 CAE の適用や溶解・鑄造工程における溶湯清浄化技術のノウハウ及び鑄造部材の性質等を把握した^{3)~7)}。さらに、平成 22 年度より工場内リサイクルに関する本合金を対象とした研究に取り組んだ^{8)~10)}。

これまでの結果より、難燃性 Mg 合金を溶解する際、溶湯の保持温度と保持時間の増加に伴って鉄系るつばからの鉄混入量が増加し、合金の耐食性は低下することが分かった⁹⁾。また、鉄系るつば内壁にセラミックを主成分とする耐熱皮膜を塗布すると、溶融後しばらくの間は鉄混入量を低く抑えられることができたが、溶湯の保持時間が長くなると鉄混入量は増加する¹⁰⁾ことが確認された。

難燃性 Mg 合金溶湯の流動性は、その保持温度に大きく依存する⁵⁾ことから、薄肉製品等の鑄造に対応するためには、高い溶湯保持温度で鉄等の不純物の混入を抑制する溶解方法が求められている。そこで我々は、難燃性 Mg 合金と鉄系るつば内壁との界面現象をより詳細に把握し、不純物元素の混入抑制に有効な方法を検証するため、(1)ステンレス鋼板上で溶解した難燃性 Mg 合金の不純物元素の濃度変化、(2)ステンレス鋼板上に塗布した耐熱皮膜の耐久性について調査した。

2. 実験方法

2.1 供試材

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、不純物元素として含まれる鉄、クロム及びけい素の濃度を **Table 2** にそれぞれ示す。難燃性 Mg 合金試料は、本供試材を直径 30mm×高さ 15mm の円柱状試料(約 20g)となるよう加工して実験に供した。

ステンレス鋼板は、厚さ 5mm、表面粗さが Ra=2.9 μm の市販のステンレス鋼(SUS430)を、縦 50mm×横 60mm の板状に加工して実験に供した。**Table 3** に日本工業規格に定められた SUS430 の化学成分¹⁾を示す。

Table 1 難燃性 Mg 合金(AZX912)の化学成分

化学成分 (mass%)				
Al	Zn	Mn	Ca	Mg
9.2	0.85	0.27	1.9	残部

Table 2 難燃性 Mg 合金(AZX912)の不純物元素濃度

不純物元素濃度 (ppm)		
Fe	Cr	Si
17	<10	200

Table 3 ステンレス鋼(SUS430)の化学成分

化学成分 (mass%)						
C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe
0.12	0.75	1.00	0.040	0.030	16.00	残部
以下	以下	以下	以下	以下	~ 18.00	

2.2 難燃性 Mg 合金の不純物元素の濃度変化

大気雰囲気下において、ステンレス鋼板上に難燃性 Mg 合金を載せて横型電気炉内で加熱・保持すると燃焼した。この理由として、試料が小さく比表面積が大きいことに加え、加熱時の酸化によって生じた多孔質ドロスが取り除かれずに熔融試料表面に存在するため、酸化が促進されて燃焼したことが考えられる。そこで、アルゴンガスと黒鉛により雰囲気中の酸素を減らし、燃焼させずに加熱・保持する方法を採った。また、熔融した試料がステンレス鋼板から流れ落ちることを防ぐため、試料周囲をステンレス鋼(SUS430 製)パイプで囲む方法を採用した。

Fig.1 に実験装置の概略図を示す。ステンレス鋼板上に難燃性 Mg 合金試料を、その上に黒鉛片を載せ、周囲を市販のステンレス鋼製パイプ及び板で覆った。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、難燃性 Mg 合金の融点(約 873K)及び 1003K を目的温度として、

5K/min の昇温速度で試料を加熱した。融点(約 873K)では 0 分保持後に降温し、1003K では 0 分及び 60 分保持後に降温した。

そして、凝固した難燃性 Mg 合金試料をステンレス鋼板から取り外し、試料の底から 3mm 内側までの切屑を採取して、試料中の鉄、クロム、けい素の濃度を ICP 発光分光分析法により分析した。

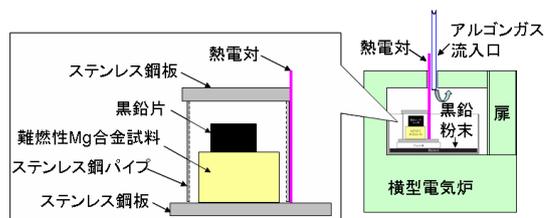


Fig.1 実験装置の概略図
(左:試料設置, 右:実験装置)

2.3 耐熱皮膜の耐久性評価

窒化ほう素を主成分とする(株オーデック製耐熱潤滑コーティング剤 BN コート<M>)のハケ塗り及び自然乾燥(24 時間)を 2 回行うことにより、**Fig.2** に示すような耐熱皮膜をステンレス鋼板上に塗布した。耐熱皮膜断面の顕微鏡写真を **Fig.3** に示す。耐熱皮膜の厚さは薄い箇所では 50 μm、厚い箇所では 100 μm 程度であり、厚さの違いはハケ塗りによるものと考えられる。



Fig.2 耐熱皮膜の塗布(左:塗布前, 右:塗布後)

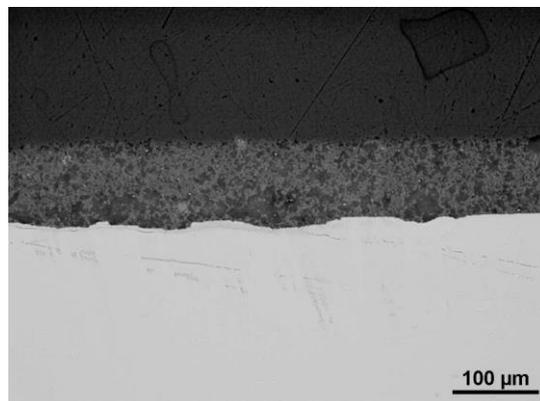


Fig.3 耐熱皮膜断面の顕微鏡写真

耐熱皮膜を塗布したステンレス鋼板上に難燃性 Mg 合金を載せ、前述した方法で 1003K まで加熱、60 分保持後に降温した。そして、凝固した難燃性 Mg 合金試料をステンレス鋼板から取り外し、表面観察により耐熱皮膜の耐久性を確認した。

3. 実験結果及び考察

3.1 難燃性 Mg 合金の不純物元素の濃度変化

難燃性 Mg 合金試料底部の鉄、クロム、けい素の濃度と試料加熱・保持状態との関係を Fig.4 に示す。鉄濃度は、以前の報告¹⁰⁾同様、加熱前と比較して熔融直後から増加が確認され、1003K における保持時間増加に伴って増加することが確認された。鉄は Mg 合金の耐食性を損なう元素として、日本工業規格の铸造用 Mg 合金 MC2E 合金 (ASTM 規格では AZ91C 合金に相当) では含有量 50ppm 以下になるよう定められている¹²⁾。今回の分析結果では、1003K における 0 分保持までは 50ppm 未満であるが、60 分保持では許容限度を超え、耐食性に影響を及ぼすと考えられる。

クロムは、熔融直後は検出されなかったが、1003K における 0 分保持では検出され、60 分保持では僅かな増加が確認された。クロムは前述の規格に含有量の許容限度が定められていないが、鉄と同じく重金属元素であり、Mg 合金の耐食性を著しく損なう元素であるとの報告¹²⁾もあることから、耐食性に影響を及ぼす可能性があると考えられる。

けい素は加熱前後の濃度変化は確認されなかった。けい素は耐食性を損なう元素として、前述の規格に含有量 2000ppm 以下になるよう定められている¹²⁾が、耐熱強度を向上させる元素¹³⁾でもある。今回の分析結果では 200ppm と少なく、一定の値を示していることから、耐食性への影響はないと考えられる。

ステンレス鋼表面上に形成される不動態皮膜は、水和クロム酸化物を主体とした非晶質皮膜であり¹⁴⁾、SUS430 の不動態皮膜にはクロムと鉄と酸素が組成として含まれているとの報告¹⁵⁾もあることから、クロムと鉄は酸化物として不動態皮膜中に存在すると考えられる。一方、熔融 Mg は接触した酸化鉄やシリカ等の酸化物を還元する¹⁶⁾。したがって、今回の鉄とクロムの濃度増加は、ステンレス鋼板上の不動態皮膜が還元されて難燃性 Mg 合金中に混入したことによると考えられる。また、鉄の濃度増加が熔融直後からだったのに対し、クロムの濃度増加は 1003K に到達後からだったのは、標準生成自由エネルギーと温度との関係を示すエリンガム図¹⁷⁾で示された Cr_2O_3 の標準生成自由エネルギーが Fe_2O_3 のそれよりも低く、酸化物として安定していることに起因すると考えられるが、詳細の検証は今後の課題といえる。

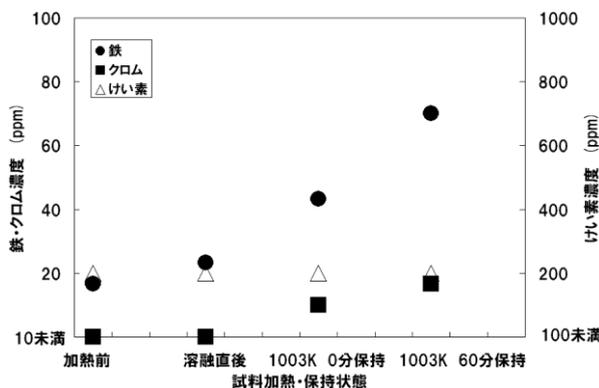


Fig.4 難燃性 Mg 合金試料底部の鉄、クロム、けい素の濃度と試料加熱・保持状態との関係

次に、各種条件下の 1003K における難燃性 Mg 合金の鉄混入量と保持時間との関係を Fig.5 に示す。ただし、鉄混入量は難燃性 Mg 合金試料とステンレス鋼板との接触面積が安定する熔融直後の値を基準とし、さらに試料内部の鉄濃度に偏りがないと仮定して、(1)式から算出した。

$$\Delta C = aw10^{-6} / (\pi r^2 + (2\pi r)h) \dots (1)$$

ただし、 ΔC : 単位接触面積当たりの鉄混入量 (g/mm^2)、 a : 「温度保持の各時点の試料の鉄濃度」- 「熔融直後の試料の鉄濃度」 (ppm)、 w : 試料重量、 h : 熔融時の試料高さ (mm)、 r : ステンレス鋼製パイプ内径 (mm) とする。

今回の横型電気炉を用いた実験における鉄混入量は、1003K における 0 分保持では $0.2 \times 10^{-6} \text{g}/\text{mm}^2$ 、60 分保持では $0.5 \times 10^{-6} \text{g}/\text{mm}^2$ であり、わずかな増加が確認された。これらを以前報告¹⁰⁾した高周波溶解炉を用いた実験における鉄混入量と比較すると、それぞれ 10 分の 1 以下の低い値となっている。この理由として、今回の実験に用いた横型電気炉はヒータによる外熱加熱式であるため、高周波溶解で発生する磁場による溶湯の自己攪拌がなく、難燃性 Mg 合金とステンレス鋼板との界面での反応が緩やかであったことが考えられる。

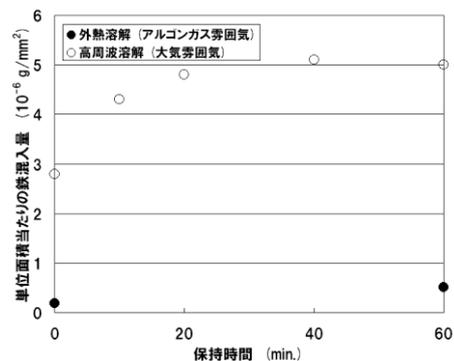


Fig.5 各種条件下の難燃性 Mg 合金の鉄混入量と保持時間との関係

3.2 耐熱皮膜の耐久性評価

耐熱皮膜を塗布したステンレス鋼板上に難燃性 Mg 合金試料を載せ、アルゴンガス雰囲気中で 1003K まで加熱し、60 分保持して降温した後の鋼板表面と凝固した試料底面の状態を Fig.6 に示す。難燃性 Mg 合金試料が接触していた部分に耐熱皮膜の変色と剥離が確認され、難燃性 Mg 合金試料底面に剥離した耐熱皮膜の一部付着が確認された。

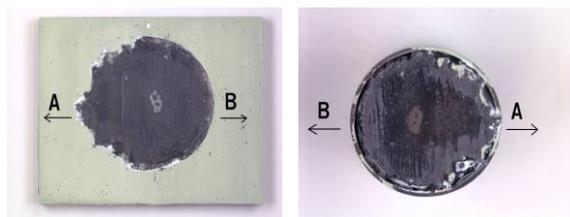


Fig.6 鋼板表面と凝固した試料底面の状態
(左)鋼板表面, (右)試料底面)

耐熱皮膜の剥離部分をレーザー顕微鏡で観察した結果を Fig.7 に示す。難燃性 Mg 合金試料が接触していない部分より、深さ方向に最大で約 70 μm 程度剥離しているのが確認された。

この耐熱皮膜は、以前の報告¹⁰⁾で鉄系るつぼから難燃性 Mg 合金溶湯への鉄混入を抑制する効果が確認されたが、難燃性 Mg 合金と接触していた部分で皮膜厚さの最大半分以上が剥離していることから、繰り返して使用するだけの耐久性はないと考えられる。

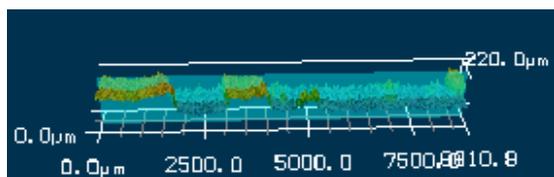


Fig.7 レーザー顕微鏡による耐熱皮膜の剥離部分の観察

これらの結果より、今回塗布した耐熱皮膜を用いて鉄系るつぼ内壁から鉄の混入を抑制する方法は、繰り返して使用する際の耐久性に問題があると考えられる。したがって、繰り返して使用できる保護皮膜の形成方法検討と抑制効果の検証が今後の課題である。

4. まとめ

ステンレス鋼板上で溶解した難燃性 Mg 合金中の不純物元素の濃度変化、ステンレス鋼板上に塗布した耐熱皮膜の耐久性について調べ、以下の結果が得られた。

- 1) 溶融直後から保持温度 1003K までの加熱・保持に伴い、難燃性 Mg 合金中の鉄の濃度は徐々に増加することが確認された。
- 2) 保持温度 1003K に到達後から、難燃性 Mg 合金中のクロムの濃度は徐々に増加することが確認された。
- 3) 加熱前後において、難燃性 Mg 合金中のけい素の濃度変化は確認されなかった。
- 4) 保持温度 1003K において、外熱式溶解における単位接触面積当たりの鉄混入量は、高周波溶解におけるそれと比較して十分の一以下であることが確認された。
- 5) 難燃性 Mg 合金が接触していた部分において、深さ数十 μm の耐熱皮膜の剥離が確認された。

追記

本研究で使用した自動研磨装置(エコメット 250/オートメット 250 プロ)、金属顕微鏡(LV-100)は、財団法人 JKA の補助金を受けて設置したものである。

参考文献

- (1) 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
- (2) 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
- (3) 園田正樹, 吉松研一, 瀬戸一郎:コンピュータシミュレーション解析を利用した難燃性マグネシウム合金の砂型鑄造への適用に関する研究, 平成 17 年度大分県産業科学技術センター研究報告
- (4) 園田正樹, 高橋芳朗, 吉松研一, 瀬戸一郎:コンピュータシミュレーション解析を利用した難燃性マグネシウム合金の砂型鑄造への適用に関する研究, 平成 18 年度大分県産業科学技術センター研究報告
- (5) 園田正樹, 高橋芳朗, 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鑄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鑄造材の材料特性: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材料特性:平成 22 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リサイクル材の各種溶解・鑄造条件下における

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

- (10) 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
- (11) 熱間圧延ステンレス鋼板:日本工業規格, JIS G 4304(2012),P6
- (12) マグネシウム合金鋳物:日本工業規格, JIS H 5203(2006),P3
- (13) 日本マグネシウム協会:マグネシウム技術便覧(2000),P155
- (14) 柴田俊夫:ステンレス鋼の腐食研究の展望, メンテナンス(2)(1997), P.2~P.5
- (15) 株式会社分析センター:オージェ電子分光法による SUS の深さ方向分析, Technical News(2014)
- (16) 伊藤茂:マグネシウムの精錬/溶解・鋳造, 軽金属 59(7)(2009), P.371~P.381
- (17) 向井楠宏:化学熱力学の使い方(1992), P.49