

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2報)

園田正樹*・高橋芳朗*・谷口秀樹**

*機械・金属担当 *工業化学担当

Research of Controlled method for Impurity Elements in Casting Non-combustible Magnesium Alloy (2nd Report)

Masaki SONODA*・Yoshiro TAKAHASHI*・Hideki TANIGUCHI**

*Machinery and Metallurgy Section, **Industrial Chemistry Section

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、昨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、本研究に取り組んでいる。本年度は、難燃性マグネシウム合金とステンレス鋼製のつぼ内壁との界面での現象を把握し、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難燃性マグネシウム合金を溶融した際のステンレス鋼と難燃性マグネシウム合金との界面の状態、②ステンレス鋼の加熱履歴が及ぼす難燃性マグネシウム合金中の不純物元素の濃度変化について調査した。その結果、ステンレス鋼と難燃性マグネシウム合金との界面に鉄および鉄とクロムを含む酸化物が確認され、ステンレス鋼の大気中での加熱履歴の増加にともない、難燃性マグネシウム合金中の鉄やクロムの濃度が増加す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、比強度、制振性、電磁波遮蔽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、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 合金製品はダイカスト鑄造により製造され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、耐食性を低下させる元素は、許容含有量が規格により定められている²⁾。

一方、難燃性 Mg 合金とは、汎用 Mg 合金にカルシウムを 1~2mass%添加して発火温度を 200~300℃上昇させた合金である³⁾。大気中で溶解・鑄造が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」の認定も受けており、鉄道車両部材に一部適用されている⁴⁾。

我々はこのような特徴を活かすため、九州地域の大学・研究機関や西日本地域の民間企業との広域連携により、難燃性 Mg 合金の低コスト溶解・鑄造技術の研究開発にこれまで取り組んできた^{5)~9)}。そして、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⁾等、比較的成本が安く、多品種少量生産に適した砂型鑄造による薄肉複雑形状部品の製造に必要な基礎データの蓄積を進めてきた。

これまでの研究において、ステンレス鋼(SUS430)製のつぼを用いて難燃性 Mg 合金を溶融する際、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って合金中の鉄濃度が増加し、耐食性が低下することが確認されている⁸⁾。Mg 合金のるつぼ材としてステンレス鋼(SUS430)が使われているのは、ダイカスト鑄造の温度(625~680℃)において、Mg 合金溶湯に鉄がほとんど溶け込まないためである¹⁰⁾が、700℃を超えると徐々に鉄が溶出し、規格を満たすことができなくなることも報告されている¹⁰⁾。

この現象については、米国で 1940 年代から報告されているが¹¹⁾、そのメカニズムについて詳しく研究した報告は少なく、溶湯温度や保持時間、るつぼ内壁の表面状態等の影響についての研究報告も少ない。一方、難燃性 Mg 合金の砂型鑄造で良好な流動性を得るには、溶湯温度を 730℃以上に保つことが望ましいため⁵⁾、溶湯を高温に保持した状態で鉄等の不純物元素が混入しない溶解・鑄造方法の確立が求められている。

そこで我々は、昨年度より難燃性 Mg 合金鑄造材の基盤技術強化策の一つとして、本研究に取り組んでいる。本研究は、薄肉複雑形状部品の鑄造に止まらず、形材や薄板材を製造する塑性加工(押出や圧延等)で必要とされる良

質な鋳塊の製造にも重要な役割を担っている。本年度は、難燃性 Mg 合金とステンレス鋼製るつぼ内壁との界面での現象を把握し、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難燃性 Mg 合金を熔融した際のステンレス鋼と難燃性 Mg 合金との界面の状態、②ステンレス鋼の加熱履歴が及ぼす難燃性 Mg 合金中の不純物元素の濃度変化について調査した。

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、クロムおよびけい素の濃度を **Table 2** に示す。本供試材を質量 20g、直径 30mm×高さ 15mm の円柱状となるように機械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 $Ra=2.9\mu m$ の市販のステンレス鋼(SUS430)を縦 50mm×横 60mm の板状となるように機械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¹²⁾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 ステンレス鋼と難燃性 Mg 合金との界面反応実験

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、周囲を市販のステンレス鋼(SUS430)製パイプおよび板で覆った。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、730℃を目的温度として 5℃/min の昇温速度で加熱し、目的温度で 60 分間保持後に降温した。

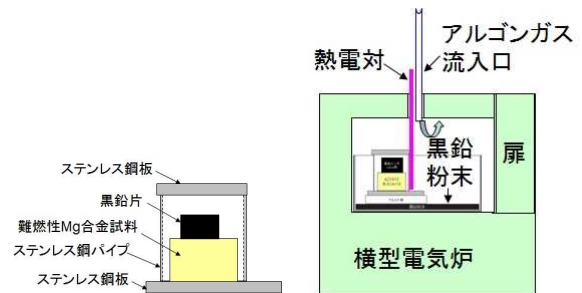


Fig.1 実験装置の概略図

(左: 試料設置, 右: 実験装置)

難燃性 Mg 合金中の不純物元素(鉄、クロム、けい素)の濃度については、降温後、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、接触界面となった試料底部から 3mm 以内を削り取り、ICP 発光分光分析法により分析した。

3. 実験結果及び考察

3.1 ステンレス鋼と難燃性 Mg 合金との界面状態

実験後の難燃性 Mg 合金試料中の不純物元素濃度を **Table 4** に示す。実験前と比較して鉄とクロムの濃度が増加していることが確認された。Mg 合金は、鉄等の不純物元素の濃度が高いと、Mg との電位差により腐食電池が形成されるため、耐食性が低下することが報告されている¹³⁾。そのため、不純物元素の含有量は ASTM 規格により定められており、例えば一般的な Mg 合金である AZ91D 合金の場合、鉄は 50ppm 未満になるよう定められている²⁾。したがって、今回の実験では規格を超える鉄が混入していることが確認された。

Table 4 実験後の難燃性 Mg 合金(AZX912)の不純物元素濃度

不純物元素濃度 (ppm)		
Fe	Cr	Si
70	20	200

難燃性 Mg 合金試料が載っていた実験後のステンレス鋼板表面は、**Fig.2** の矢印に示すように部分的に茶色および灰黒色に変色していた。この付近の断面の金属顕微鏡写真を **Fig.3** に示す。表面に層状の生成物が部分的に存在していることが確認された。

X線エネルギー分析装置(EDS)により、同じ視野の元素分布状態を分析した結果を Fig.4 に示す。酸素の分布状態から生成物は酸化物であり、鉄とクロムの分布状態から最表層に存在するのは主に鉄を含む酸化物で、その下に、鉄とクロムを含む酸化物が存在していると考えられる。



Fig.2 実験後のステンレス鋼板表面

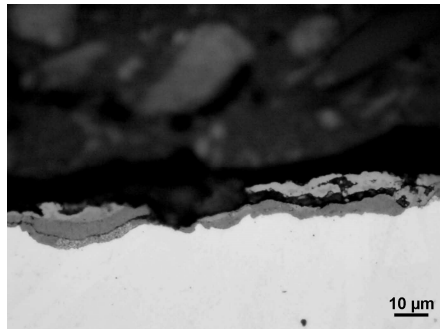


Fig.3 実験後のステンレス鋼板断面の金属顕微鏡写真

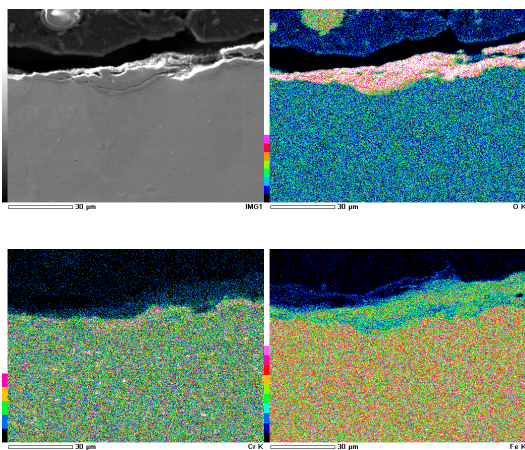
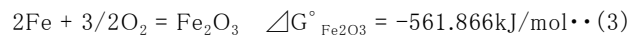


Fig.4 実験後のステンレス鋼板断面の元素分布
(左上から時計回りにSEM像, 酸素, 鉄, クロム)

汎用 Mg 合金の溶解・鋳造において、治工具等に存在する酸化鉄(赤錆)が溶湯に落下・蓄積した場合、(1)式に示すような反応により酸化鉄が還元され、合金中の鉄濃度が上昇することが報告されている^{2),10)}。



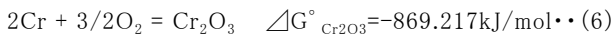
そこで、この反応が目的温度 730°Cでも起こるか確認するため、化学熱力学を用いて検証を行なった¹⁴⁾。(2)式と(3)式に MgO と Fe₂O₃ の 727°Cにおけるギブス標準生成自由エネルギー変化の値¹⁵⁾を示すが、これらを用いて(1)式のギブス自由エネルギー変化 $\Delta G_{(1)}$ の概算値を(4)式に示すとおり求めた。ギブス自由エネルギー変化 $\Delta G_{(1)}$ が負の値である時、化学反応式の右辺の方がエネルギー状態は低いいため、化学反応は右向きに自然に進むことから、(1)式に示す反応は起こると考えられる。したがって、ステンレス鋼と難燃性 Mg 合金との界面に鉄を含んだ酸化物が存在する場合、同様の還元反応により難燃性 Mg 合金中へ鉄が混入することが考えられる。



$$\begin{aligned} \Delta G_{(1)} &= 3 \times \Delta G^\circ_{\text{MgO}} - \Delta G^\circ_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \\ &= -916.99\text{kJ/mol} \quad \cdots (4) \end{aligned}$$

ステンレス鋼は、高温域で鉄より酸素との親和力が大きいクロムが選択的に酸化して Cr₂O₃ 皮膜を生成し、母材を保護するが、この皮膜はある程度の厚さまで成長すると破壊、剥離を起こし、酸素が母材内部に侵入して鉄と直接反応することが報告されている¹⁶⁾。特にクロム濃度が 15~20% の場合、酸化皮膜の破壊が継続し、Cr₂O₃ 皮膜は再生されないことが報告されている¹⁶⁾。今回実験に用いたステンレス鋼板(SUS430)は、クロム濃度が 16~18%である。したがって、加熱過程で保護皮膜となる Cr₂O₃ 皮膜が生成、成長したものの、破壊、剥離後に再生されず、母材内部の鉄が酸化したことが考えられる。その後、表面を覆った熔融難燃性 Mg 合金に鉄を含む酸化物が還元され、鉄濃度を上昇させたことが考えられる。

また、目的温度 730°Cにおいて Cr₂O₃ 皮膜は熔融 Mg によって還元されるかを考察するため、(5)式に示す反応を仮定して化学熱力学を用いて検証を行なった。(2)式と(6)式に MgO と Cr₂O₃ の 727°Cにおけるギブス標準生成自由エネルギー変化の値¹⁵⁾を示すが、これらを用いて(5)式のギブス自由エネルギー変化 $\Delta G_{(5)}$ の概算値を(7)式に示すとおり求めた。ギブス自由エネルギー変化 $\Delta G_{(5)}$ は負の値となるため、化学反応は右向きに自然に進むことから、(5)式に示す反応は起こると考えられる。したがって、剥離した Cr₂O₃ 皮膜が熔融難燃性 Mg 合金に還元され、クロム濃度を僅かに上昇させたことが考えられる。



$$\begin{aligned} \Delta G_{(5)} &= 3 \times \Delta G^\circ_{\text{MgO}} - \Delta G^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \\ &= -609.639 \text{ kJ/mol} \quad \cdots (7) \end{aligned}$$

3.2 ステンレス鋼の加熱履歴が及ぼす難燃性 Mg 合金中の不純物元素の濃度変化

加熱と冷却が繰り返された場合、ステンレス鋼の酸化皮膜と母材との間には、熱膨張の差によって応力が発生し、酸化皮膜の破壊、剥離が進行することが報告されている¹⁶⁾。

るつぼは繰り返し使用されるので、高温域までの加熱→保持→冷却の繰り返しにより、るつぼ内壁の Cr_2O_3 皮膜は破壊、剥離し、鉄酸化物が生成、増加する。したがって、難燃性 Mg 合金溶湯に還元され、不純物元素となる鉄やクロムの濃度は増加する可能性があると考えられる。そこで、ステンレス鋼板およびステンレス鋼製パイプをあらかじめ大気中で目的温度まで加熱、60 分間保持、冷却を繰り返した後に実験に供し、難燃性 Mg 合金試料中の不純物元素の濃度変化を調べた。

難燃性 Mg 合金試料中の鉄、クロム、けい素の濃度とステンレス鋼の加熱履歴（加熱→保持→冷却の繰り返し回数）との関係を Fig.5 に示す。鉄濃度は、ステンレス鋼の加熱履歴の増加にともない増加することが確認された。また、クロム濃度は加熱履歴の増加にともない僅かに増加し、けい素濃度は加熱履歴との関連は確認されなかった。

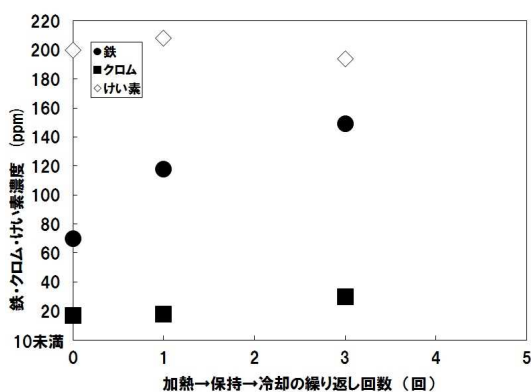


Fig.5 難燃性 Mg 合金(AZX912)の鉄、クロム、けい素の濃度とステンレス鋼の加熱履歴との関係

ステンレス鋼の加熱履歴の増加により難燃性 Mg 合金試料中の鉄濃度が増加したのは、大気中での加熱、冷却の繰り返しにより、ステンレス鋼表面の Cr_2O_3 皮膜の破壊、剥

離と母材内部の鉄の酸化が繰り返されて鉄酸化物が増加し、溶融難燃性 Mg 合金で還元されたためと考えられる。クロム濃度の増加が僅かであったのは、 Cr_2O_3 皮膜が再生されず増加しなかったことや母材中に含まれるクロム量が鉄と比べて少ないことが原因として考えられる。

以上の結果より、難燃性 Mg 合金溶湯へ鉄混入を抑えるには、るつぼ内壁に鉄酸化物を生じさせないこと、または溶湯により鉄酸化物を還元させないことが有効であると考えられる。これまでの研究より、るつぼ内壁を耐熱皮膜で覆うことで鉄の混入を抑制することが確認されている⁹⁾が、これは、鉄酸化物の生成、または溶湯による鉄酸化物の還元を抑えることができたためと考えられる。しかし、この耐熱皮膜は難燃性 Mg 合金試料が接触していた箇所では剥離するため、繰り返し使用に対する耐久性が課題となっている¹⁷⁾。したがって、表面処理皮膜による鉄の混入抑制効果を持続させるためには、表面処理皮膜の難燃性 Mg 合金溶湯に対する耐久性だけでなく、加熱と冷却の繰り返しによる破壊に対する耐久性も必要であることから、これら2つの耐久性を備えた表面処理皮膜の形成方法の考案が今後の課題であると考えられる。

4. まとめ

難燃性 Mg 合金試料をステンレス鋼板上で溶融し、難燃性 Mg 合金とステンレス鋼板との界面の状態やステンレス鋼板の加熱履歴が及ぼす難燃性 Mg 合金中の不純物元素の濃度変化を調べ、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、ステンレス鋼板上に難燃性 Mg 合金試料を載せて 730℃まで加熱、60 分間保持して界面反応実験を行なった場合、難燃性 Mg 合金試料が載っていた付近のステンレス鋼板表面に鉄および鉄とクロムを含む酸化物が確認された。
- 2) 難燃性 Mg 合金試料を載せずに大気中で 730℃まで加熱、60 分間保持、冷却を繰り返したステンレス鋼板に、難燃性 Mg 合金試料を載せ、アルゴンガスを流入させながら 730℃まで加熱、60 分間保持して界面反応実験を行なった場合、難燃性 Mg 合金試料中の鉄とクロムの濃度は加熱履歴の増加にともなって増加することが確認された。

5. 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。

6. 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) 榊原勝弥: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) F.A.FOX,C.J.BUSHROD:The Protective influence of manganese in the corrosion on aluminium-containing magnesium alloys ;J. Inst. Metals , 71(1944),325-338
- (12) 熱間圧延ステンレス鋼板:日本工業規格, JIS G 4304(2012),P6
- (13) J.D.HANAWALT , J.A.PELOUBET : Corrosion studies of magnesium and its alloys ; Trans.AIME,147,(1942),273-299
- (14) 向井楠宏:化学熱力学の使い方, (1992), 共立出版
- (15) M.W.CHASE,Jr et al : JANAF Thermochemical Tables Third edition. ; J.Phys.Chem.Ref.Data,Vol.14,Suppl.1,(1985),NSRDS
- (16) 菊池正夫:ステンレス鋼の高温特性, Sanyo Technical Report, Vol.21(2014).No.1
- (17) 園田正樹, 高橋芳朗:難燃性マグネシウム合金鋳造材の不純物制御に関する研究(第 1 報):平成 25 年度大分県産業科学技術センター研究報告