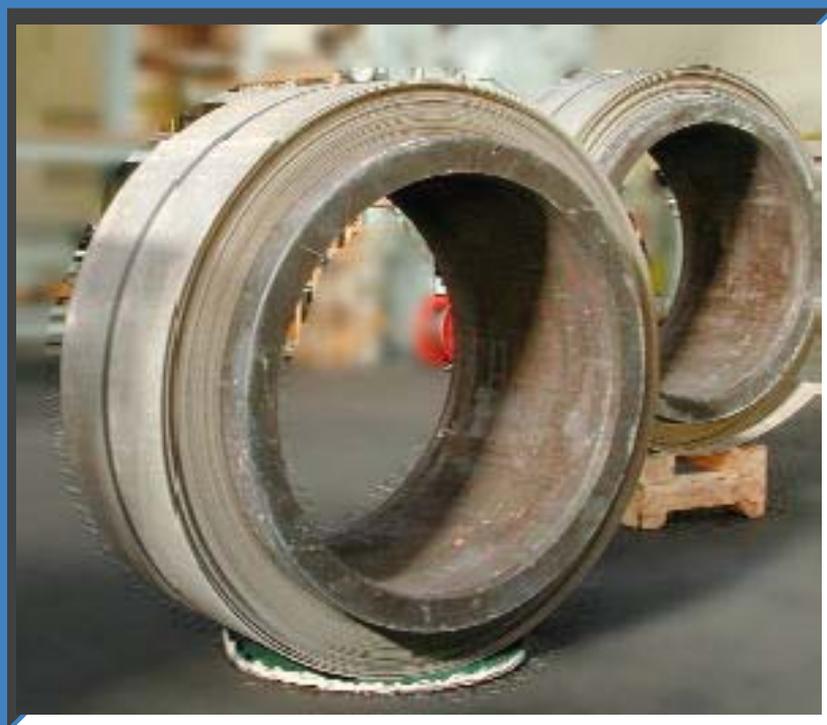


技術資料

# MAGNESIUM

-展伸用マグネシウム合金圧延コイルのご紹介-



日本金属株式会社

技術研究所

Feb. / 18 / 2002

## - 目次 -

1. はじめに	1
2. 製造工程	1
3. 化学組成と特徴	3
4. 製造範囲	3
5. 仕上げ	4
6. 諸特性	5
6.1 物理的特性	5
6.2 室温での機械的特性	6
6.3 高温での機械的特性	7
6.4 クリープ特性	8
6.5 成形加工性	9
6.6 溶接性	13
7. 耐食性	15
8. 振動減衰能	22
9. 取り扱い上の御注意	23
10. 参考資料	24
マグネシウム合金の化学組成	24

## 1.はじめに

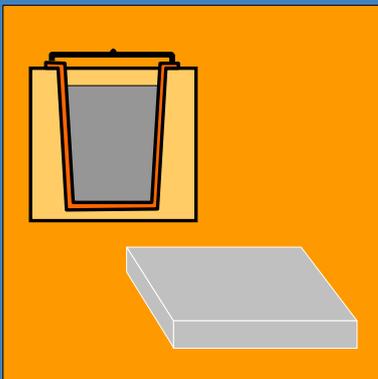
日本金属はマグネシウム合金の鋳造スラブを直接熱間圧延する技術と、それを温間圧延し、薄板コイルにする、マグネシウム合金薄板圧延コイルの一貫製造技術を日本で最初に開発しました。

この技術資料では、当面生産対象とする展伸用マグネシウム合金AZ21・AZ31の製造範囲ならびに基本特性、ご使用頂く上での留意点を紹介します。

## 2.製造工程

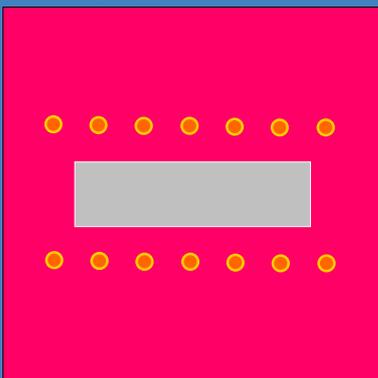
### マグネシウム合金コイルの製造工程

#### 1.溶解・製錬・鋳造



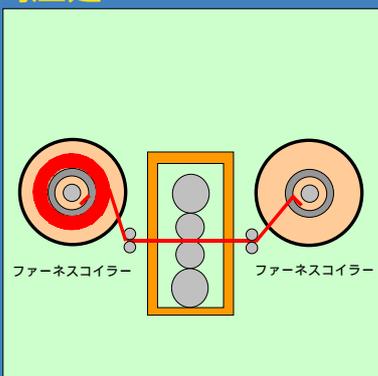
Mg地金に合金元素を溶解し、合金を精錬します。  
鋳込み温度、鋳型温度を正確に管理し、鋳造スラブを製造します。

#### 2.スラブの加熱



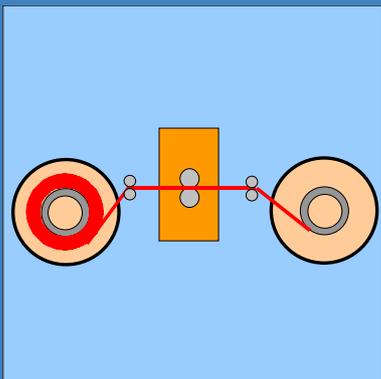
鋳造組織の均質化処理に引き続き、  
圧延可能な温度まで材料を加熱します。

#### 3.熱間圧延



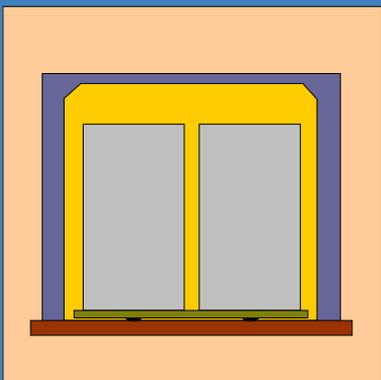
鋳造スラブから直接熱間圧延を行います。

#### 4. 温間圧延



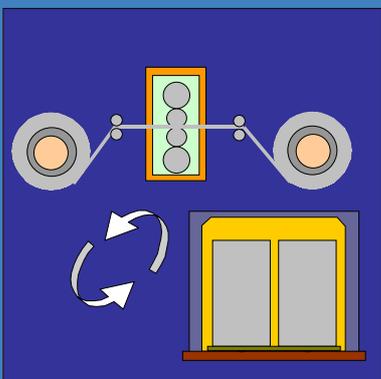
自社開発による温間圧延機にて  
板厚0.3 ~ 2 mmまでの製品コイルを製造します。

#### 5. 焼鈍



ベル型雰囲気炉によって熱処理を行います。

#### 6. 調質



各種仕上げに対応した調質を行います。

#### 7. 表面仕上げ

ご要望により、各種表面仕上げを行います。

### 3.化学組成と特徴

表-1 生産対象Mg合金とその特徴

ASTM 表記	JIS 表記	特色及び用途例
AZ31	MP1	軽量で展伸性に優れる。構造用、電極用、食刻板用。
AZ21	MP7	軽量で展伸性に特に優れ、2次加工性に優れる。

ASTM表記 A・・・アルミニウム Z・・・亜鉛、 JIS表記 M・・・マグネシウム P・・・プレート

表-2 化学組成範囲

(mass%)

合金	Al	Zn	Mn	Fe	Si	Cu	Ni	Ca	Bal.
AZ31	2.5 ~ 3.5	0.5 ~ 1.5	0.2	0.03	0.10	0.10	0.005	0.04	Mg
代表例	3.0	1.07	0.09	0.005	0.02	0.001	0.0005	-	Mg
AZ21	1.5 ~ 2.4	0.5 ~ 1.5	0.05	0.010	0.10	0.10	0.005	-	Mg
代表例	2.1	1.12	0.10	0.005	0.02	0.001	0.0004	-	Mg

### 4. 製造範囲

#### 4.1 コイル板幅，板厚

##### ・コイル幅

250mm以下

250mmより広幅のものは

今後対応する予定です。

##### ・コイル板厚

0.4 ~ 2.0mm

0.4mm未満は御相談下さい。

#### 4.2 コイル単重

幅1mmでの重量として

0.28kg以下

0.28kgを超えるものは

御相談下さい。

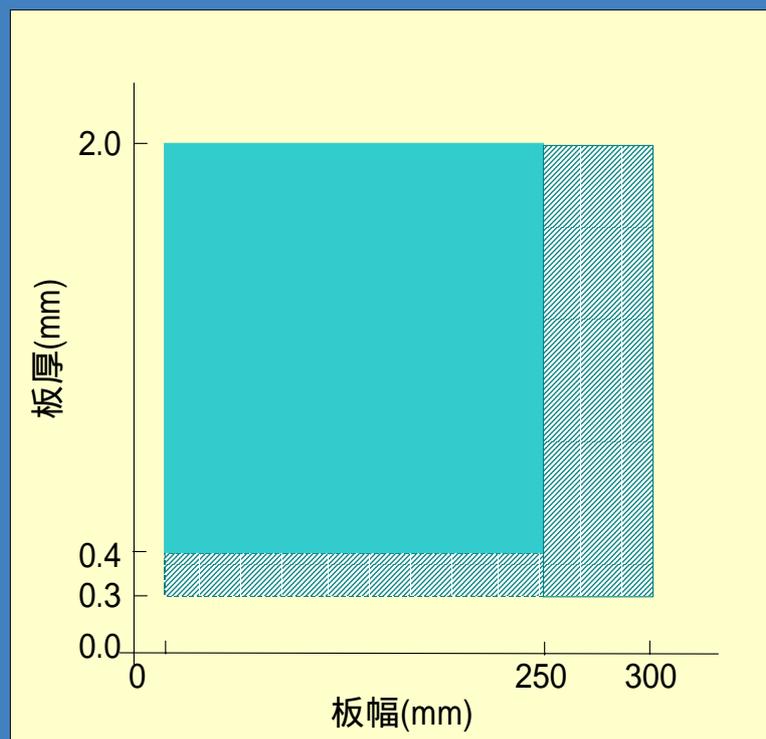


図-1 製造可能範囲

## 5. 仕上げ

### 5.1 内質区分

表-3 内質区分

記号	意味
O	焼鈍により軟質にしたもの。
T452	焼鈍後、0.5%～3%の永久ひずみを与える圧縮加工によって、残留応力を除去し、更に自然時効させたもの。
H1	加工硬化のままのもの。
H2X	加工硬化後に適度に軟化熱処理したもの。 x: 予歪の程度、8/8をフルハードとした場合のX / 8のXの値。

### 5.2 表面仕上げ

表-4 表面仕上げ

記号	意味
BF	湿式バフ仕上げ。
SP	テンパーローリングにより、光沢のある肌とする。
PF	最終圧延加工において防眩性のある表面仕上げとする。

表-5 仕上げの組み合わせ

表面仕上げ	内質区分			
	O	T452	H1	H2X
BF				
SP				
PF				

## 6. 諸特性

### 6.1 物理的特性

表-6 主な実用金属及び合金の物理的性質<sup>1)</sup>

金属・合金	比重/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ at20	融点/	融解潜熱/ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	比熱/ $\text{J}(\text{g})^{-1}$	ヤング率/GPa	線膨脹係数/ $10^{-6}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$ 20-200	熱伝導率 $\text{J}(\text{cm}\cdot\text{sec})^{-1}$
Mg	1.74	650	372	1.03	44.7	27	1.55
AZ31	1.77	575 ~ 630	—	1.03	45	26	0.96
AZ91	1.83	470 ~ 595	—	1	45	27	0.75
Al	2.7	660	397	0.9	70.6	24	2.28
Fe	7.84	1539	272	0.46	211.4	12.3	0.78
Cu	8.99	1083	205	0.39	129.8	17	3.97
Zn	7.13	419	111	0.39	104.5	31	1.2
Ti	4.54	1668	365	0.52	120.2	8.9	0.22
SUS304	7.93	1398 ~ 1453	—	0.5	193	17.3	0.16
SUS430	7.7	1480 ~ 1508	—	0.46	200	10.5	0.26

## 6.2 室温での機械的特性

マグネシウム合金AZ31は合金元素としてアルミニウム3%、亜鉛1%を添加し、展伸性を向上させた合金です。図-2に引張特性に及ぼすアルミニウム、亜鉛添加量の影響を示します<sup>2)</sup>。

アルミニウム添加量3%までは組織中に相(Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>の金属間化合物)の出現が見られないため、AZ21、AZ31が展伸用合金として選ばれています。

マグネシウムはチタンと同じく、六方晶金属で、室温で独立のすべり系は底面すべりの2つの系

しかありません。粒界での連続性を保つためには独立した5つの系が必要で、そのため変形初期から双晶が発生します。この双晶変形に付随する変形機構がマグネシウムの室温特性の特徴と言えます。

歪除去焼鈍しを行ったH24仕上げでは室温で15%程度まで延性が回復します。当社H452仕上げの延性値は18%であり、O材における伸びは21%程度となっております。AZ21はAZ31に比べ抗張力、降伏応力が低く、延性も同等であるため、2次加工性に優れています。表-7にAZ21、AZ31の各仕上げでの代表的な室温引張特性値<sup>3)</sup>を示します。

室温における延性は単軸引張のような場合のみで、これ以外の曲げ、絞り加工での延性はきわめて制限され、温間での成型が必要となります。

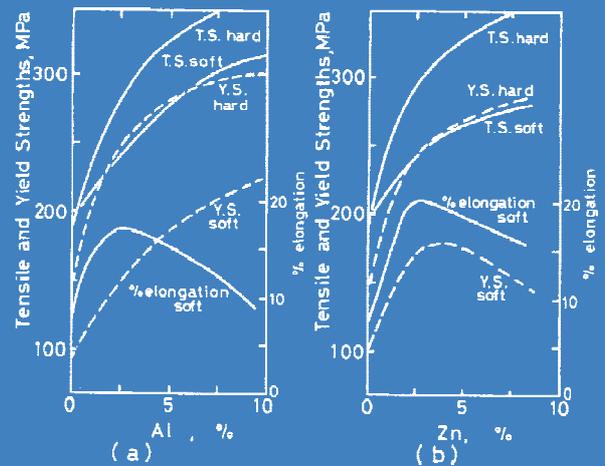


図-2 引張特性に及ぼすアルミニウム及び亜鉛添加量の効果<sup>2)</sup>

表-7 AZ21、AZ31の各仕上げでの代表的な室温引張特性値<sup>3)</sup>

鋼種	仕上げ	抗張力 (MPa)	0.2%耐力 (MPa)	伸び (%)
AZ31B (代表値)	F	290	220	15
	O	255	150	21
	H24	290	221	15
	T452	269	179	18
AZ21 (代表値)	T452	225	120	20

### 6.3 高温での機械的特性

マグネシウムは室温での加工性が低いですが、100 (200 °F)近傍より降伏応力は減少します。図-3にAZ31B材の圧縮降伏応力の温度依存性<sup>4)</sup>及び図-4にS - Sカーブ<sup>5)</sup>を示します。マグネシウム合金の再結晶温度近傍200 (400 °F)となると、H24仕上げ材とO仕上げ材の降伏応力はほぼ同等となり、変形機構として非底面すべりが活発となる250 以上(500 °F)ではさらに加工性は向上します。最適加工温度とされる330 ~ 380 では動的再結晶域となり、延性は大幅に向上します。

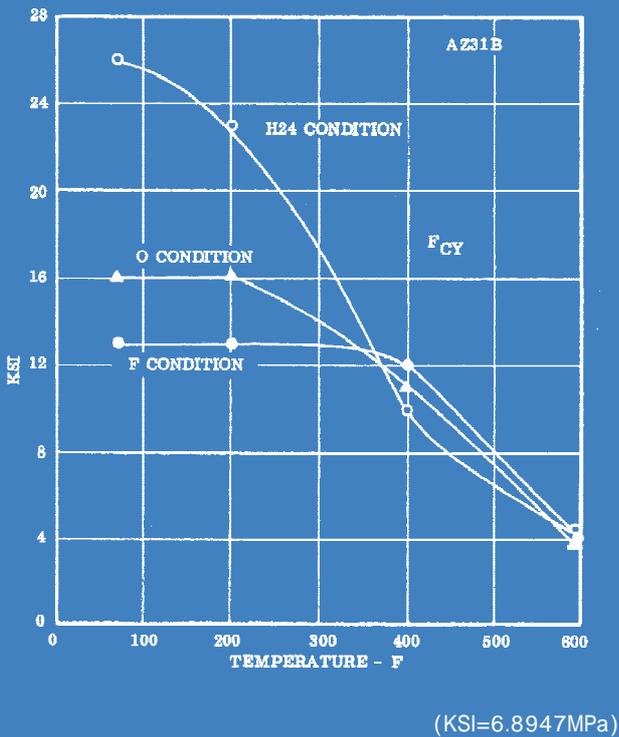


図-3 AZ31B材 圧縮降伏応力の温度依存性<sup>4)</sup>

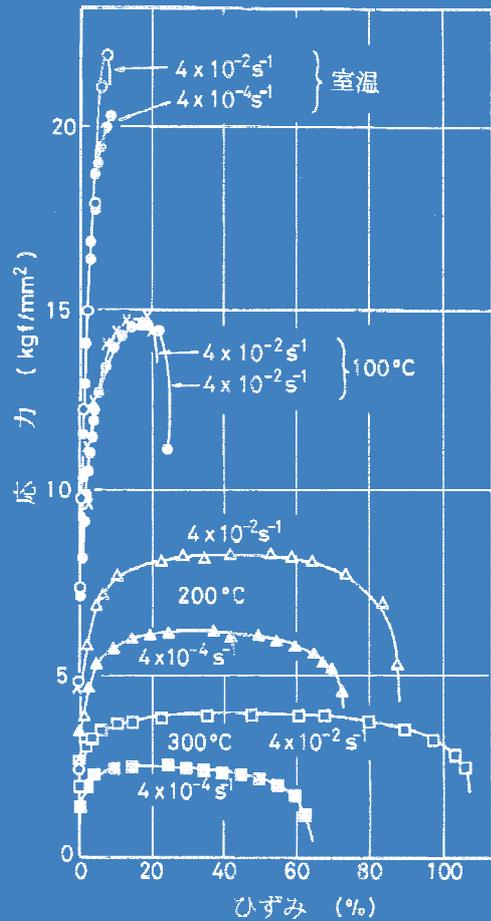


図-4 マグネシウムの各温度、各歪速度での引張応力-歪曲線<sup>5)</sup>

## 6.4 クリープ特性

高温構造材の特性として重要なクリープに代表される高温長時間強度は短時間試験あるいは加速試験からの予測が難しく、マグネシウム合金のクリープ特性に関する研究は発展途上の段階にあります。

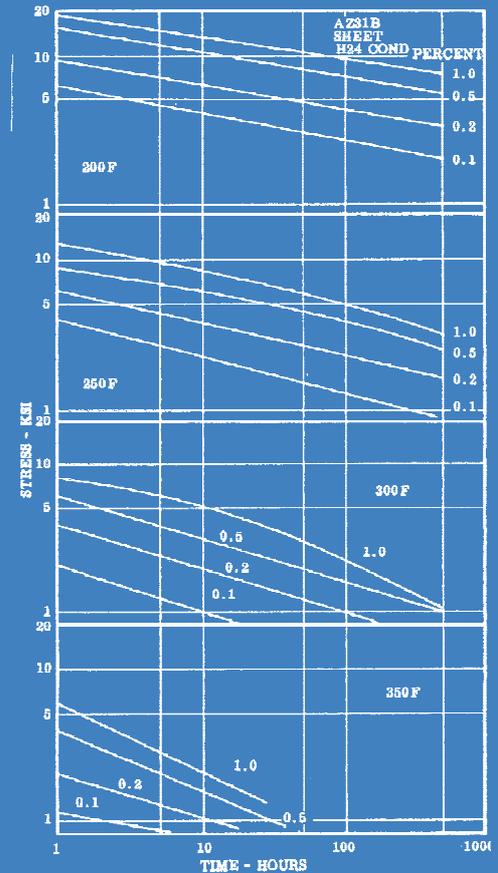
マグネシウム合金のクリープ変形は、 $0.5T_m$  (500K ( $T_m$ は絶対温度で示した融点))で顕著ですが、室温でも起こります。図-5にAZ31B H24仕上げ材の一定ひずみ下における各温度の応力緩和曲線<sup>4)</sup>を示します。再結晶温度近傍177 (350 °F)となると、測定可能な時間範囲で初期応力の半分程度まで応力緩和が進行します。

マグネシウムはアルミニウムに変わる軽量合金としてその可能性が期待されており、佐藤ら<sup>6)</sup>によってアルミニウム基合金との比較が行われています。物理的特性が規格化されている単純な合金であれば、アルミ基合金と規格化した比較が可能であり、規格化クリープ速度で比較する限り、マグネシウム合金はアルミニウム基合金と同等以上の、優れたクリープ強度を示すとされます。

室温クリープではマグネシウムは双晶変形を伴う脆性的な破壊を示しますが、高温では、

- ・粒界キャビティの形成・成長によるクリープ破壊、
- ・キャビティや微小亀裂を起点とする粒内クリープ破壊、
- ・粒界キャビティに起因する粒界クリープ破壊、
- ・ラブチャ - 破壊となります。

図-6にマグネシウムの破壊機構領域図<sup>7)</sup>を示しました。



(KSI=6.8947MPa)

図-5 AZ31B(H24)の応力緩和曲線<sup>4)</sup>

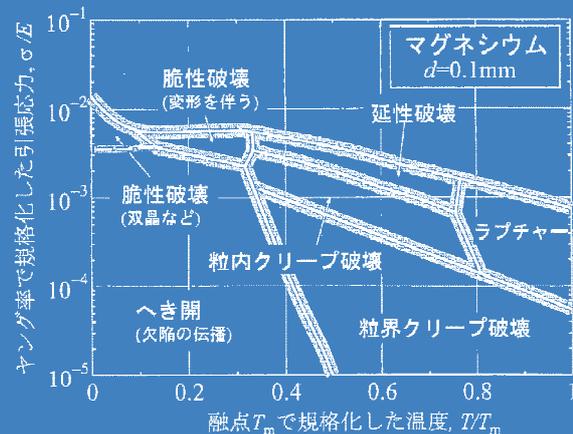


図-6 マグネシウムの破壊機構領域図<sup>7)</sup>

## 6.5 成形加工性

### 6.5.1 曲げ加工

表-8にマグネシウム板材の90°曲げにおける最小曲げ半径の推奨値<sup>8)</sup>を示します。室温においては、軟鋼、黄銅、純アルミニウムの軟質板材の最小曲げ半径は $0.5 \cdot t$ ( $t$ は板厚)以下であり、マグネシウムの曲げ加工性は他のいかなる汎用金属より劣ります。しかし、加工温度の上昇とともにマグネシウムの曲げ加工性は向上し、250℃になるとAZ31Bで $2.0 \cdot t$ の最小曲げ半径になくなります。従って、マグネシウムの曲げ加工は、きわめて大きい曲率の場合を除いて、200℃以上で行うことがよいとされています。

表-8 マグネシウム合金板材の最小曲げ半径(90°曲げ,成功率99%)<sup>8)</sup>

合金	質別	温度/				
		20	100	150	200	260
AZ31	O	5.5	5.5	4.0	3.0	2.0
	H24	8.0	8.0	6.0		

(注) 半径/板厚で表示

スプリングバック量は、一般には曲げ角が小さいほど、曲げ半径が大きいほど増大するとされています。また、加工温度が上昇すると減少します。表-9にスプリングバック許容角度と温度、曲げ角度との関係<sup>9)</sup>を示します。この表より、温度の影響が著しいことが見て取れます。

表-9 直角曲げにおけるスプリングバック(t=0.4~1.6mm)<sup>9)</sup>

温度/	曲げ/Rt <sup>-1</sup>	AZ31B O/deg.	AZ31B H24/deg.
20	4	8	10
	5	11	13
	10	17	21
	15	25	29
100	3	4	5
	5	5	7
	10	8	12
	15	13	17
150	2	1	2
	5	3	4
	10	5	7
	15	8	11
230	2	0	0
	5	1	1
	10	2	2
	15	4	4
290	15まで	0	0

## 6.5.2 深絞り加工

深絞り加工はフランジ部の縮みが主たる変形で、カップ側壁部の強度とバランスで限界が決まります。即ち、フランジ部は耐力が低く変形力が小さく、成形が終わったカップ側壁部は強度が高い方がよいとされています。

マグネシウムの深絞りでは、ダイコーナー部からの割れという特種な成形不良が発生し、成形限界が下がります。r値が1.5以上と大きな値が得られる割には、限界絞り比(LDR= $D_0/d_p$ )は低い。ここで、 $D_0$ は素板直径、 $d_p$ はパンチ径です。室温付近でのLDRは1.5程度で、室温での成形には厳しいものがあります。従って、他の加工方法と同様に加熱することによる改善を試みたいところですが、深絞り加工は主変形部と成形力負担部とが場所的に異なっているため、ブランク全体の加熱ではあまり効果がありません。

図-7に全体加熱方式での成形限界<sup>10)</sup>を示します。150℃付近でLDR=1.8が得られていますが、大きな効果は得られていません。しかし、ダイコーナー部からの割れからパンチコーナー部に割れ位置が変化しました。そこで、パンチ頭部とダイス内縁を冷却することによって、図-8<sup>10)</sup>に示すようにLDR=3.5が得られています。すべり系の少ないマグネシウムでも、加工方法を工夫することにより、加工性は向上することが確認されています。

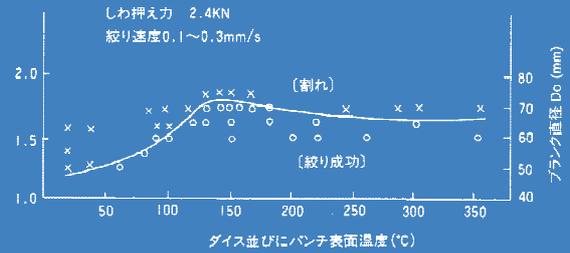


図-7 全体加熱方式によるAZ31B-H24材の絞り性<sup>10)</sup>

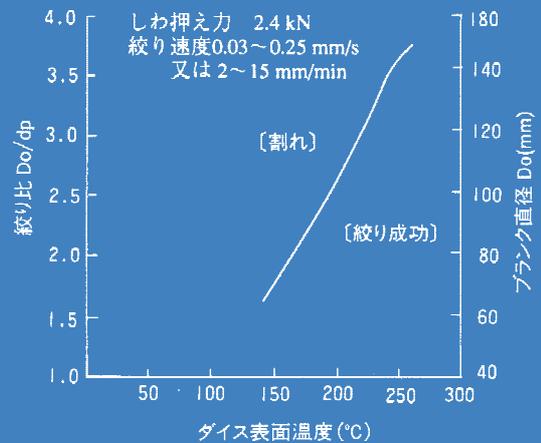


図-8 フランジ部加熱・パンチ頭部冷却方式によるAZ31B-H23材の深絞り性<sup>10)</sup>

### 6.5.3 張出加工

図-9にエリクセン試験値の温度依存性<sup>10)</sup>を示します。室温でのエリクセン値は極めて低いが、成形温度の上昇とともに向上し、200℃になると室温における軟鋼、黄銅、純アルミニウムの軟質板材と同等のレベルに向上します。また、O-temper材に比較して硬質材の方が温度依存性は大きい。このことから、マグネシウムの張出成形は素材板と金型の両方を高温に加熱して行われます。

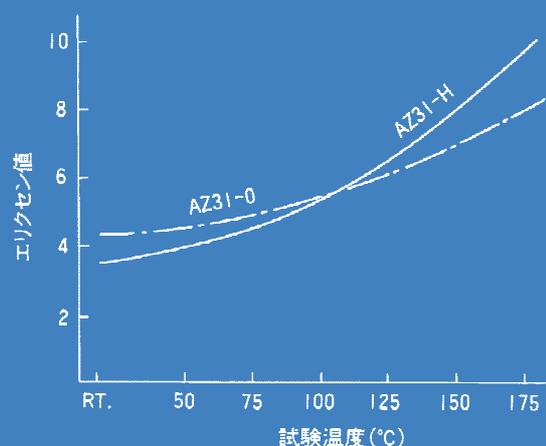


図-9 AZ31B-O,24材のエリクセン値の温度依存性<sup>10)</sup>

### 6.5.4 成形限界図

マグネシウム合金の曲げ性、深絞り性、張出特性などの特徴を理解するのに有効な曲線として、成形限界図(forming limit diagram)があります。図-10にAZ31B-O材の常温での成形限界曲線<sup>11)</sup>を示します。マグネシウム板材においては、単軸引張りでは20%程度の破断伸びを示すことに対応して、アルミニウム板材などに比べて遜色ない成形限界を示していますが、平面ひずみ引張りから等二軸引張りにかけては極端に低い成形限界となっています。この事が、マグネシウム板材成形に困難さをもたらしています。すなわち、曲げ加工においては曲げの外側は平面ひずみ状態に近く、低ひずみ量成形限界に達します。深絞りにおいても、カップ底縁の肩部においては曲げ変形を受けるので、そこで容易に破断することにより低いLDRを示します。また、カップ底縁の曲率半径を大きくとると、今度は張出領域に入ってきますので、やはり容易に破断します。成形温度が高くなると、マグネシウムの成形性が向上することに対応して、平面ひずみ引張りから等二軸引張りにかけての成形限界が加工温度とともに格段に向上します。

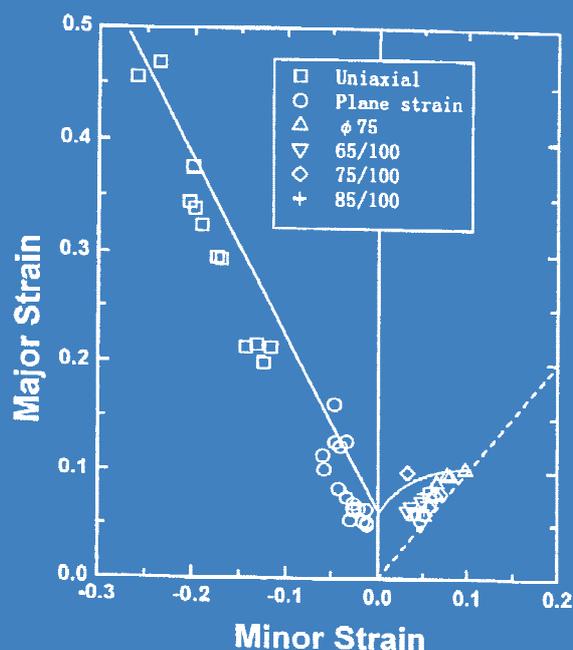


図-10 AZ31B-O材の常温成形限界曲線<sup>11)</sup>

## 6.6 溶接性

### 6.6.1 溶融溶接

マグネシウム合金は、化学的に活性な金属であるために溶接はイナートガス(不活性ガス)またはフラックスで大気より遮断して行われます。

他の金属と同様にマグネシウム合金も種々の溶接法が使用可能ですが、最もよく使用されるのはTIG溶接とMIG溶接です。

TIG溶接では直流逆極性(DCEP)、交流(AC)のいずれも使用できますが、適当な溶け込みと清浄作用が得られる交流溶接が好ましいとされています。マグネシウム合金のTIG,MIG溶接による展伸材の溶接性<sup>12)</sup>を表-10に示します。表中での溶接性は、割れ感受性及び継ぎ手効率によってランク付けしてあります。

他の有効な溶融溶接法として、電子ビーム溶接、レーザー溶接があります。

このように、一般的にはマグネシウムの溶接性はよいとされていますが、現実的には高い熱膨張係数と熱伝導によって、凝固割れが生じやすく、連続的な溶接は工夫が必要であると考えられます。

表-10 マグネシウム展伸材の溶接性<sup>12)</sup>

ASTM合金	JIS相当合金	溶接性
AZ10A		A
AZ31B	MP1,MT1,MB1,MS1	A
AZ31C		A
AZ61A	MT2,MB2,MS2	B
AZ80A	MT3,MB3	B
M1A		A
ZE10A		A
ZK21A		B
ZK60A	MB6,MS6	D

## 6.6.2 抵抗溶接

マグネシウム合金の抵抗溶接性は優れるとされており、シーム溶接やフラッシュ溶接もマグネシウム合金に適用できるとされていますが、実際には問題が多くあまり用いられていません。しかし、AZ31合金板のシーム溶接では板厚1.0～3.2mmの場合、溶接長10mm当たり1.9kN～3.9kNの強度が得られ、フラッシュ溶接においてはAZ31B、AZ61A、AZ80A合金で85～95%の継ぎ手効率が得られるとの報告があります。表-11に単点スポット溶接継ぎ手の剪断強度<sup>13)</sup>を示します。

抵抗溶接には、高い熱伝導率と電気抵抗の低さから溶接のために大きなエネルギーが必要であり、決して容易とは考えられないのが現状です。

表-11 マグネシウム合金スポット溶接継ぎ手の剪断強度<sup>13)</sup>

合金名	板厚/mm	平均スポット径/mm	剪断強度/N
AZ31B	1.0	5.1	1825
	1.6	6.4	3339
	3.2	9.7	6812
HK31A	1.0	5.1	1670
	1.6	6.4	3206
	3.2	9.7	6634
HM21A	1.0	5.1	1603
	1.6	6.4	2938
	3.2	9.7	5342

## 7 耐食性

### 7.1 Mgの電気化学的性質

Mg合金は比強度が高い、実用金属中最も軽い等の性質から、近年精密機器や家電品などの分野で使用量が増加しております。しかしながら、Mg合金は非常に活性な金属であり、中性環境でもH<sub>2</sub>ガスを発生しながら腐食します。そのため、Mg合金の実用には表面処理(クロメート処理、塗装等)が施されるのが一般的です。

各種金属の標準電極電位<sup>14)</sup>を表-12に示します。Mgの標準電極電位は - 2.363V<sub>NHE</sub>であり、Feより約2V、Alより約0.7V低い。実用金属中最も卑な電位の金属で、Alと同様に水溶液からの電析が不可能です。

Mgの腐食挙動はAlやTiのように生じた皮膜の安定性に依存します。

Mgの腐食反応は次式で表されます。



(1)式は次のように分割されます。



カソード反応が水素発生型反応であるため、溶存酸素や攪拌の影響は小さい。

Mgの電位-pH図を図-11<sup>15)</sup>に示します。図中には異なったpHにおけるMgの腐食電位がプロッ

表-12 各種金属の標準電極電位<sup>13)</sup>

番号	元素名(原子番号)	電極反応	標準電極電位 <sup>標準状態</sup>
37	マグネシウム(Mg)	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.363
13	アルミニウム(Al)	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.70
90	トリウム(Th)	$\text{Th}^{4+} + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Th}$	-1.96
4	ベリリウム(Be)	$\text{Be}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Be}$	-1.85
22	チタニウム(Ti)	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1.63
40	ジルコニウム(Zr)	$\text{Zr}^{4+} + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Zr}$	-1.534
25	マンガン(Mn)	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.18
20	亜鉛(Zn)	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.7628
26	鉄(Fe)	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.4402
28	カドミウム(Cd)	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.4029
21	インジウム(In)	$\text{In}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{In}$	-0.342
27	コバルト(Co)	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	-0.283
6	ニッケル(Ni)	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.250
50	スズ(Sn)	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.136
82	鉛(Pb)	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.126
1	水素(H)	$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	±0.000
29	銅(Cu)	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.153
47	銀(Ag)	$\text{Ag}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0.799
46	パラジウム(Pd)	$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pd}$	+0.987
79	金(Au)	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	+1.50

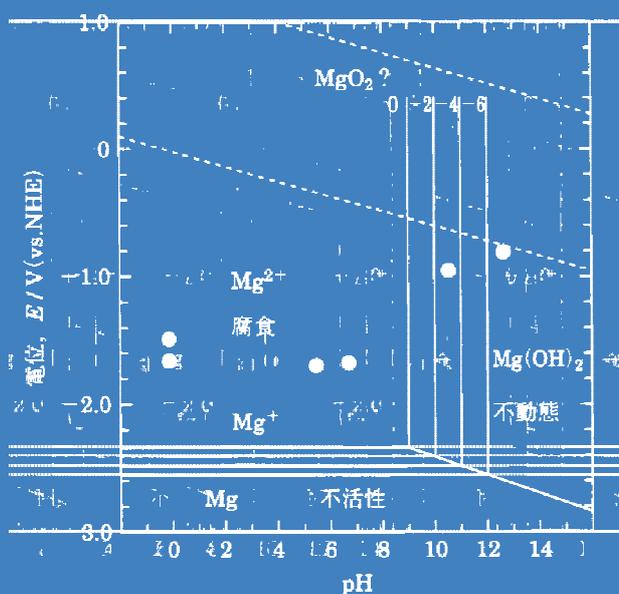


図-11 Mgの電位-pH図<sup>15)</sup>

トしてあります。酸性から中性の腐食域に属する場合、腐食電位は約 $-1.5 \sim -1.7 \text{ V}_{\text{NHE}}$ を示します。アルカリ域では $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を主とする不動態皮膜が形成され、腐食電位は貴に移行します。不動態が始まるpHは約10.5付近です。

すなわち、Mgは強アルカリ性領域では優れた耐食性を示すが中性、酸性域では腐食しやすい性質といえます。酸性域でもクロム酸や弗酸溶液中ではこれらの塩を含む皮膜が形成され、Mgの溶出が抑制されます。

## 7.2 Mg合金の組成と腐食

Mgは実用的には純粋な金属の状態で使用されることはほとんどなく、合金として用いられています。Mg合金の耐食性は不純物濃度に大きく影響されます。3% NaCl溶液中におけるMgの腐食速度に及ぼす合金元素含有量の影響<sup>14)</sup>を図-12に示します。Al, Na, Si, Pb, Sn, Mnはほとんど腐食に影響を及ぼしません。むしろ、Al, Mnは腐食を抑制する効果があります<sup>16)</sup>。それに対して、Zn, Cd, Ca, Agはやや腐食を増加させ、Fe, Ni, Co, Cuは微量でも腐食を激しく促進させます。

MgへのAlの添加は、鋳造性と引張強さ、耐力の向上をもたらしますが、上述したように、耐食性も向上させます。Mg合金の耐食性に及ぼすAl含有量の影響<sup>17)</sup>を図-13に示します(5% NaCl, 25℃溶液中に3日間浸漬)。Al含有量が2%から4%に増加した時、腐食速度が大きく低下しています。Al含有量をさらに増加させても、腐食速度の低減効果はそれ程ありません。このように、Mg合金はAl含有量4%付近を境界として、耐食性が大きく異なります。

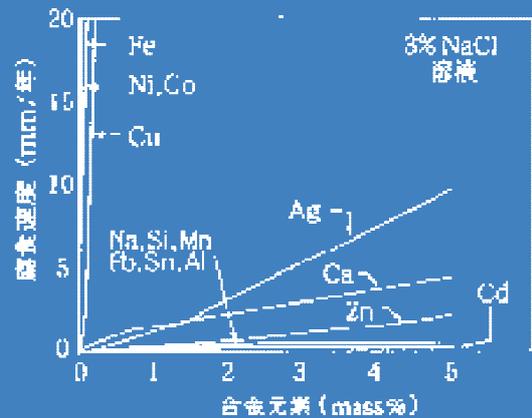


図-12 Mgの腐食速度に及ぼす合金元素含有量の影響<sup>14)</sup>

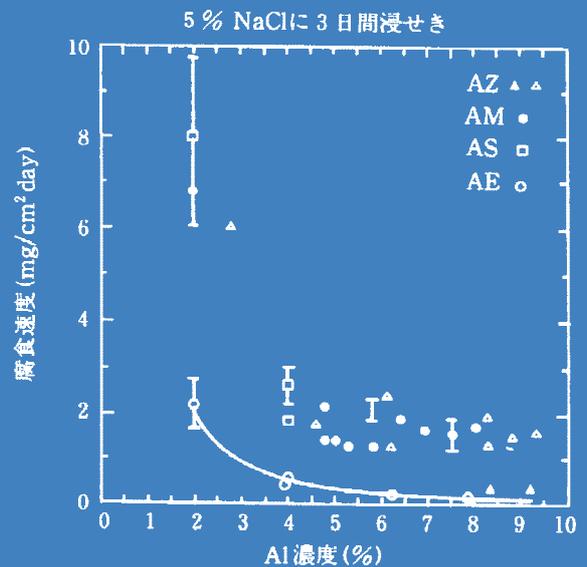


図-13 Mg合金の耐食性に及ぼすAl含有量の影響<sup>17)</sup>

### 7.3 大気腐食

Mgが大気中に暴露された場合、表面には水酸化物や炭酸塩を主体とした皮膜が形成されます。この状態での腐食速度は無視できる程小さいが、大気中SO<sub>2</sub>が100mg/m<sup>3</sup>以上含まれると、腐食速度は増大します<sup>18)</sup>。この理由は、溶解性のある硫酸塩の皮膜が形成され、降雨などで流出するためと考えられています。海浜環境での耐食性はAl合金に比べれば劣るものの、炭素鋼よりは小さな腐食速度を示します。

表-13 Al合金, Mg合金及び炭素鋼を各種環境下に2.5年間大気暴露後の重量変化<sup>19)</sup>

Alloy	Corrosion rate	
	µm/yr	mils/yr
<b>Marine Atmosphere(a)</b>		
Aluminum, 2024-T3 .....	2	0.06
Magnesium, AZ31B-H24 .....	18	0.70
Low-carbon steel (0.27% Cu) .....	150	5.91
<b>Industrial Atmosphere(b)</b>		
Aluminum, 2024-T3 .....	2	0.08
Magnesium, AZ31B-H24 .....	27.7	1.09
Low-carbon steel (0.27% Cu) .....	25.4	1.00
<b>Rural Atmosphere(c)</b>		
Aluminum, 2024-T3 .....	0.1	0.005
Magnesium, AZ31B-H24 .....	13	0.53
Low-carbon steel (0.27% Cu) .....	15	0.59

(a) At Kure Beach, NC. (b) At Madison, IL. (c) Near Midland, MI.

## 7.4 表面処理

前述したようにMg合金の実用には表面処理が施されるのが一般的です。表面処理の方法はJIS,ASTMおよびMIL等で規格化されています。表面処理(化成,陽極酸化)を施した後の耐食性を塩水噴霧試験(1000時間)で評価した結果を表-14に示します<sup>19)</sup>。このように表面処理を施すと耐食性が大きく向上することがわかります。一般的にMg合金はAl含有量が多い合金系の方が耐食性が優れている<sup>14)</sup>とされていますが、本試験は逆の結果となっております。その理由として、基材中に含まれる不純物成分であるFe,Ni,Cuが考えられます。これらの元素は微量でも含まれると腐食の促進に大きく影響する<sup>14)</sup>とされており、したがって、耐食性の向上にはこれらの有害元素を出来るだけ少なくすることが望ましいとされています。

表-14 表面処理後の耐食性(g/m<sup>2</sup>・d)

	未処理	MIL-M-3171C type	MIL-M-45202B type ,classD	MIL-M-45202B type ,classA
AZ31B-H24	5.39	0.54	0.35	0.003
AZ63A-F	52.5	35	9.4	1.99
AZ91C-F	61.9	52	31.5	2.87

表-15 表面処理液の組成および方法

	液組成	温度	時間	電流密度
MIL-M-3171 C,type	重クロム酸ソーダ フッ化マグネ	100	30min	
MIL-M-4520 2B,type ,classD	重クロム酸ソーダ 酸性フッ化アンモン 燐酸	71 ~ 82	30min	540A/m <sup>2</sup>
MIL-M-4520 2B,type ,classA	水酸化カリウム 水酸化アルミニウム 燐酸ナトリウム フッ化カリウム 過マンガン酸カリウム	24 ~ 29	90min	160A/m <sup>2</sup>

表-16 試験材の化学成分組成(mass%)

	Al	Zn	Be	Ca	Cu	Fe	Mn	Ni	Si
AZ31B-H24	2.6	1		0.12	0.0019	0.0007	0.51	0.0005	0.0017
AZ63A-F	5.8	2.9	<0.0003	-	0.015	0.005	0.25	<0.001	<0.05
AZ91C-F	8.8	0.68	<0.0003	-	0.01	0.006	0.22	<0.01	<0.05

## 7.4 全面腐食<sup>20)</sup>

Mgが腐食環境下に置かれると、(1)式に示す反応で腐食が進行します。この場合、腐食は当初、局部的に発生しますが、次第に範囲は広がっていき、全面腐食に至ります。Mg-Al合金を食塩水中に浸漬した場合、ある程度の誘導期間を経た後に、塗装鋼板に見られる糸状腐食のような形態で全面が覆われます。糸状腐食の侵食深さは約30～50 μmとされています。糸状腐食の挙動は合金成分や腐食環境に依存し、純Mgや酸性溶液中では糸状腐食は生じません。

## 7.5 応力腐食割れ・水素脆性<sup>20)</sup>

Alを1.5%以上含むMg合金は応力腐食割れを発生しやすくなり、その傾向はAl濃度が高くなる程、顕著になります。粒内割れおよび粒界割れのいずれも報告されており、 $Mg_{17}Al_{12}$ の析出形態が割れに影響していると考えられています。また、粒内割れにおいては水素脆性の関与が疑われており、亀裂先端における腐食反応で生じた $MgH_2$ が格子の劈開をもたらし、割れが進展すると言われています。

## 7.6 異種金属接触腐食

Mgは他の金属と比べて約1V以上低い標準電極電位を示します。このため、炭素鋼や銅等の金属と電氣的に接触した状態で腐食環境下に置かれると、Mgはアノードとなって選択的に腐食されます。接触腐食を防止する手段として、より電位差の小さい相手材 (Alの陽極酸化処理材が最も有効)の採用、塗装、テープや樹脂性のスペーサーによる絶縁等が有効<sup>20)</sup>です。図-14に推奨される接合例<sup>18)</sup>を示します。

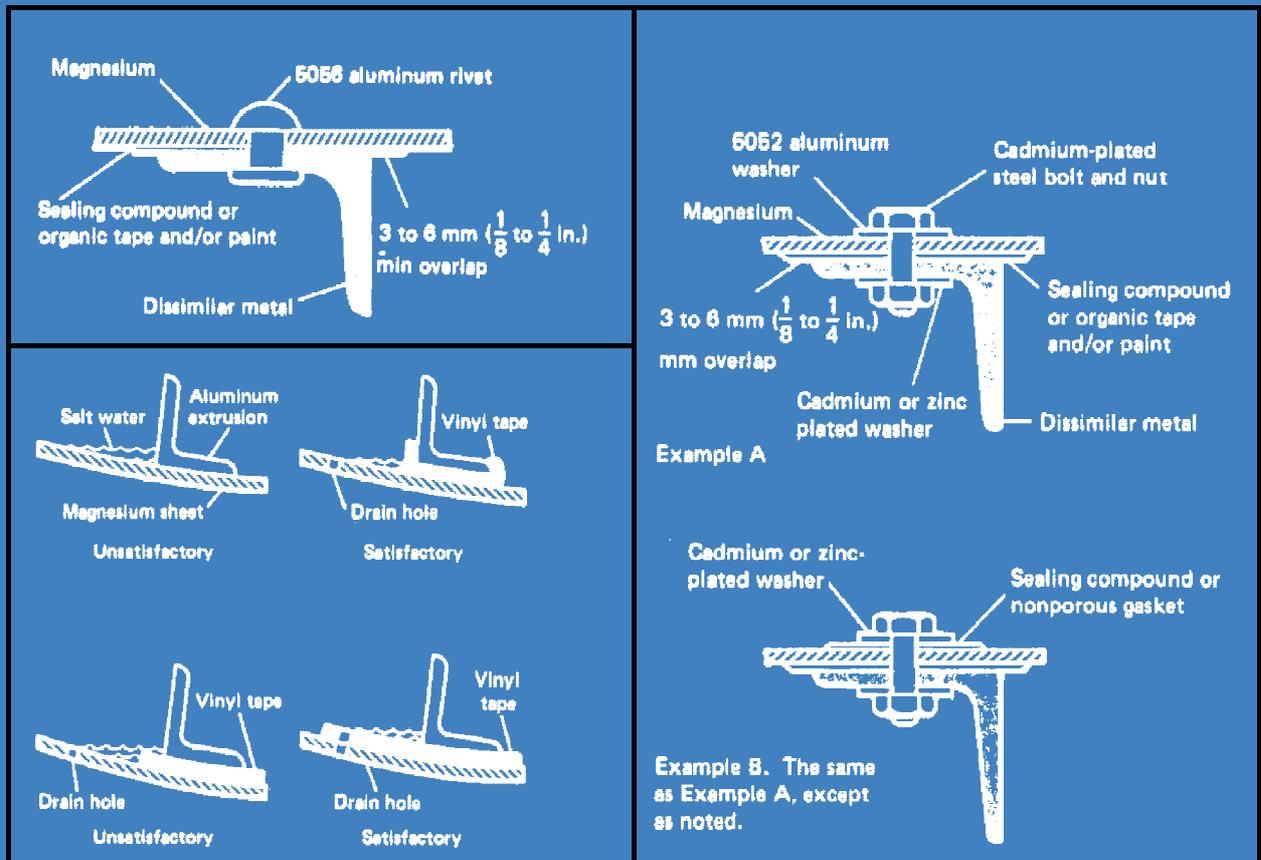


図-14 Mg合金の接合例<sup>19)</sup>

## 8. 振動減衰能

マグネシウム合金は、振動減衰能を有しています。この特性を活かし、自動車のインストルメンツパネル等に採用し車体の振動を抑える用途にも実用化されています。振動減衰能はマグネシウム合金中に不純物原子によりところどころ止められた転移線が外部応力により非可逆的に往復運動し内部摩擦が発生する作用によって振動を吸収すると考えられています。

純度の高いマグネシウム合金は、制振合金と同等の特性を示しますが、合金組成により変化します。

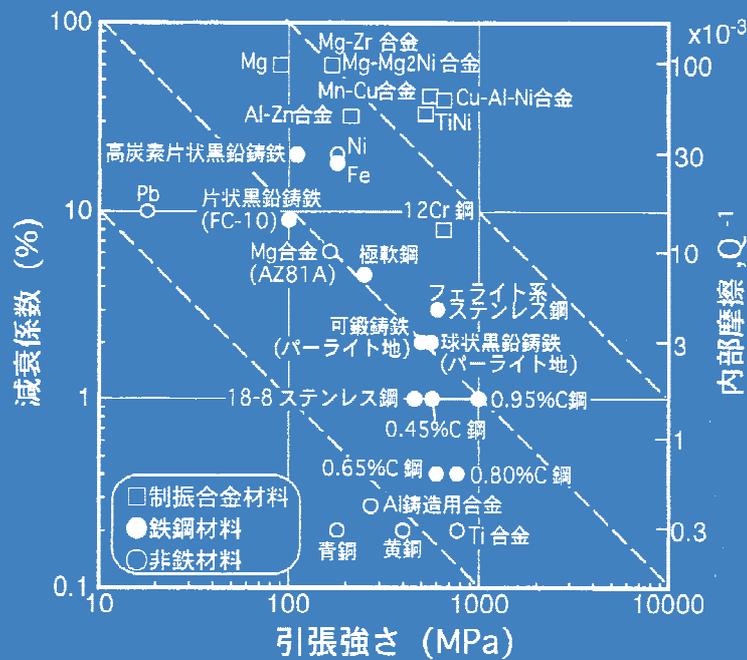


図-15 Mg合金の振動減衰能<sup>21)</sup>

## 9. 取り扱い時の注意事項

マグネシウムは微粉状態あるいは小形状状態にあると非常に燃えやすい金属です。  
切削加工や研磨加工を施す際には下記の点に留意する必要があります。

### 切削加工

鋭い切削工具を用い切削時の熱を極力低い温度に保って下さい。

切削油は鋳物油を使用して下さい。

切り屑・切り粉は慎重に扱って下さい。

(湿気の多い場所での保管は厳禁)

### 研磨加工

他の金属の研磨と機械を併用するときは充分清掃を行って下さい。

湿式集塵機を設置したほうが安全です。

集塵機に貯まったスラッジの処理は確実に行って下さい。

(塩化第二鉄により処理)

### 保管方法

他の金属と接触させて保管しないで下さい。

湿度の極端に高い場所での保管はさけて下さい。

### 消火方法

万が一マグネシウムに引火してしまったときは次の点に留意して消化して下さい。

絶対に水をかけないでください。酸素と反応し水素を発生させ大変危険です。

SF<sub>6</sub>系・グラファイト系・塩素系等の専用消火器を使用してください。

噴霧消火器・泡消火器やガス消火器など通常の消火器も使用しないで下さい。

そのほかマグネシウム合金の取り扱いについては、日本マグネシウム協会より「マグネシウムの  
取り扱い安全手引き」が発行されています。

# 10 参考資料 マグネシウム合金の化学組成

表-17 主なマグネシウム合金の化学組成<sup>22)</sup>

(mass%)

	種類	記号 (JIS)	ASTM	Al	Zn	Zr	Mn	RE	Y	Ag	Si	Cu	Ni	Fe	Ca	その他合計	Mg	
合金 展伸材 板材	1種	MP1	AZ31	2.5 ~3.5	0.5 ~1.5	-	0.2 以上	-	-	-	0.10 以下	0.10 以下	0.005 以下	0.03 以下	0.04 以下	0.30 以下	残	
	4種	MP4	-	-	0.75 ~1.5	0.4 ~0.8	-	-	-	-	-	0.03 以下	0.005 以下	-	-	0.3 以下	残	
	5種	MP5	-	-	2.5 ~4.0	0.4 ~0.8	-	-	-	-	-	0.03 以下	0.005 以下	-	-	0.3 以下	残	
	7種	MP7	-	1.5 ~2.4	0.50 ~1.5	-	0.05 以上	-	-	-	-	0.10 以下	0.10 以下	0.005 以下	0.010 以下	-	0.03 以下	残
継目 無管 展伸材	1種	MT1	AZ31B	2.5 ~3.5	0.5 ~1.5	-	0.2 以上	-	-	-	0.10 以下	0.10 以下	0.005 以下	0.03 以下	0.04 以下	0.30 以下	残	
	2種	MT2	AZ61A	5.5 ~7.2	0.5 ~1.5	-	0.15 ~0.40	-	-	-	0.10 以下	0.10 以下	0.005 以下	0.03 以下	-	0.30 以下	残	
	4種	MT4	-	-	0.75 ~1.5	0.4 ~0.8	-	-	-	-	-	0.03 以下	0.005 以下	-	-	0.30 以下	残	
合金 展伸材 棒材	1種	MB1	AZ31B	2.5 ~3.5	0.5 ~1.5	-	0.2 以上	-	-	-	0.10 以下	0.10 以下	0.005 以下	0.03 以下	0.04 以下	0.30 以下	残	
	2種	MB2	AZ61A	5.5 ~7.2	0.5 ~1.5	-	0.15 ~0.40	-	-	-	0.10 以下	0.10 以下	0.005 以下	0.03 以下	-	0.30 以下	残	
	3種	MB3	AZ80A	7.5 ~9.2	0.2 ~1.0	-	0.10 ~0.40	-	-	-	-	0.10 以下	0.05 以下	0.005 以下	0.005 以下	-	0.3 以下	残
	4種	MB4	-	-	0.75 ~1.5	0.4 ~0.8	-	-	-	-	-	0.03 以下	0.005 以下	-	-	0.30 以下	残	
	5種	MB5	-	-	2.5 ~4.0	0.4 ~0.8	-	-	-	-	-	0.03 以下	0.005 以下	-	-	0.3 以下	残	
	6種	MB6	ZK60A	-	4.8 ~6.2	0.45 ~0.8	-	-	-	-	-	-	0.03 以下	0.005 以下	-	-	0.3 以下	残
合金 鋳物	鋳物1種	MC1	AZ63A	5.3 ~6.7	2.5 ~3.5	-	0.15 ~0.35	-	-	-	0.3 以下	0.25 以下	0.01 以下	-	-	0.3 以下	残	
	鋳物2種C	MC2	AZ91C	8.1 ~9.3	0.40 ~1.0	-	0.13 ~0.35	-	-	-	0.30 以下	0.10 以下	0.01 以下	-	-	0.30 以下	残	
	鋳物2種E	MC2E	AZ91E	8.1 ~9.3	0.40 ~1.0	-	0.17 ~0.35	-	-	-	0.20 以下	0.015 以下	0.0010 以下	0.005 以下	-	0.30 以下	残	
	鋳物3種	MC3	AZ92A	8.0 ~10.0	1.5 ~2.5	-	0.10 ~0.5	-	-	-	0.3 以下	0.20 以下	0.01 以下	0.05 以下	-	0.30 以下	残	
	鋳物5種	MC5	AM100A	9.3 ~10.7	0.3 以下	-	0.1 ~0.35	-	-	-	0.30 以下	0.10 以下	0.01 以下	-	-	0.30 以下	残	
	鋳物6種	MC6	ZK51A	-	3.5 ~5.5	0.40 ~1.0	-	-	-	-	-	0.10 以下	0.01 以下	-	-	0.30 以下	残	
	鋳物7種	MC7	ZK61A	-	5.5 ~6.3	0.60 ~1.0	-	-	-	-	-	0.10 以下	0.01 以下	-	-	0.30 以下	残	
	鋳物8種	MC8	EZ33A	-	2.0 ~3.1	0.50 ~1.0	-	2.5 ~4.0	-	-	-	0.10 以下	0.01 以下	-	-	0.30 以下	残	
	鋳物9種	MC9	QE22A	-	0.2 以下	0.4 ~1.0	-	1.8 ~2.8	-	2.0 ~3.0	-	0.10 以下	0.01 以下	-	-	0.30 以下	残	
	鋳物10種	MC10	ZE41A	-	3.5 ~5.0	0.40 ~1.0	-	0.75 ~1.75	-	-	-	0.10 以下	0.01 以下	-	-	0.30 以下	残	
	鋳物11種	MC11	ZC63A	-	5.5 ~6.5	-	0.25 ~0.75	-	-	-	-	0.20 以下	2.4 ~3.0	0.01 以下	-	-	0.30 以下	残
	鋳物12種	MC12	WE43A	-	0.20 以下	0.40 ~1.0	0.15 以下	2.4 ~4.4	3.7 ~4.3	-	-	0.01 以下	0.03 以下	0.005 以下	0.01 以下	-	0.30 以下	残
	鋳物13種	MC13	WE54A	-	0.20 以下	0.40 ~1.0	0.15 以下	1.5 ~4.0	4.75 ~5.5	-	-	0.01 以下	0.03 以下	0.005 以下	-	-	0.30 以下	残

## 文献

- 1)各種便覧より
- 2)マグネシウム協会編:マグネシウム技術便覧,p.115,2000,カロス出版
- 3)マグネシウム協会のホームページより
- 4)J.R.KATTUS:AEROSPACE STRUCTURAL METALS HANDBOOK,VOL.3,1991
- 5)例えば佐藤浩之:まてりあ,38,4,298(1999)
- 6)マグネシウム協会編:マグネシウム技術便覧,p.117,2000,カロス出版
- 7)マグネシウム協会編:マグネシウム技術便覧,p.129,2000,カロス出版
- 8)R.S.Busk:マグネシウム製品設計,軽金属協会マグネシウム委員会(1982)
- 9)軽金属協会,マグネシウム委員会:マグネシウム製品設計,(昭和63),102
- 10)軽金属協会,マグネシウム委員会:マグネシウム合金展伸材の標準性質の測定に関する研究(昭和37),34
- 11)金子純一:日本金属学会誌,64(2000),p141
- 12)時末 光:溶接技術,No.2,(2001),p58
- 13)Dow Chemical U.S.A.:Joining Magnesium,(1990),57
- 14)高谷 松文:軽金属,50,567(2000).
- 15)中津川 勲:まてりあ,38,291(1999).
- 16)小野 幸子:表面技術,44,883(1993).
- 17)O.Lunder,K.Nisancioglu,R.F.Hansen:Paper 930755,Society of Automotive Engineers(1993).
- 18)M.R.bothwell:The Corrosion of Light Metals,John Wiley & Sons,261(1967).
- 19)Metals Handbook Vol2:Properties and Selection Nonferrous Alloys and Pure Metals,ASM International,Metals Park,Ohio(1979).
- 20)マグネシウム技術便覧:日本マグネシウム協会,p313~314,カロス出版(2000).
- 21)マグネシウム協会編:マグネシウム技術便覧,p.65,2000,カロス出版
- 22)日本規格協会編:JISハンドブック,JIS H 2402,JIS H 5203より抜粋

連絡先

174-8560

東京都板橋区舟渡4-10-1

日本金属株式会社 技術研究所

Tel. 03-3968-6477

Fax. 03-3968-6468