

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-156007

(P2010-156007A)

(43) 公開日 平成22年7月15日(2010.7.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 C 23/02 (2006.01)	C 2 2 C 23/02	4 E 0 0 4
C 2 2 F 1/06 (2006.01)	C 2 2 F 1/06	
B 2 2 D 11/00 (2006.01)	B 2 2 D 11/00 D	
B 2 2 D 11/06 (2006.01)	B 2 2 D 11/06 3 3 0 B	
C 2 2 F 1/00 (2006.01)	C 2 2 F 1/00 6 1 3	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-333908 (P2008-333908)	(71) 出願人	000176707 三菱アルミニウム株式会社 東京都港区芝2丁目3番3号
(22) 出願日	平成20年12月26日(2008.12.26)	(74) 代理人	100091926 弁理士 横井 幸喜
		(72) 発明者	杉本 丈 静岡県裾野市平松85番地 三菱アルミニウム株式会社技術開発センター内
		(72) 発明者	中浦 祐典 静岡県裾野市平松85番地 三菱アルミニウム株式会社技術開発センター内
		(72) 発明者	中本 将之 静岡県裾野市平松85番地 三菱アルミニウム株式会社技術開発センター内
		Fターム(参考)	4E004 DA13 NC06

(54) 【発明の名称】 耐食性及び表面処理性に優れるマグネシウム合金板材とその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 表面性状に優れるマグネシウム合金板を提供する。

【解決手段】 質量%で、Al: 1~11.0%、Zn: 0.1~2.0%、Mn: 0.15~0.5%を含有し、さらに所望によりCa、Sr、REの1種類以上を0.05~2%含有し、残部がMg及び不可避不純物からなり、該不可避不純物中のFe、Ni、Co、Cuを50ppm未満、Clを20ppm未満に規制した組成のマグネシウム合金溶湯を、好適には連続鋳造圧延にして、帯状のマグネシウム合金板材に加工したものを基板とし、圧延等の塑性加工により薄肉化したマグネシウム合金板であり、板厚表層部に存在するAl-Mn化合物が原子比Mn/Al < 1.0を満たし、かつその最大サイズが10μm未満で、好適にはさらに板厚表面でのAl-Mn化合物の占有面積が5.0%未満である、表面処理性に優れるマグネシウム合金板。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

質量%で、Al : 1 ~ 11%、Mn : 0.15 ~ 0.5%を含有し、残部がMgおよび不可避不純物からなる組成を有し、板厚表層部に存在するAl - Mn化合物が実質的に原子比Mn / Al < 1.0を満たし、かつその最大サイズが10 μm未満であることを特徴とする耐食性及び表面処理性に優れたマグネシウム合金板。

【請求項 2】

前記組成に、さらにZn : 0.1 ~ 2.0%を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の耐食性及び表面処理性に優れたマグネシウム合金板。

【請求項 3】

前記組成に、さらに、Ca、Sr、REの1種類以上を0.05 ~ 2%含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の耐食性及び表面処理性に優れたマグネシウム合金板。

【請求項 4】

前記組成の不可避不純物中で、Fe、Ni、Co、Cuを50 ppm未満、Clを20 ppm未満に規制することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の耐食性及び表面処理性に優れたマグネシウム合金板。

【請求項 5】

板厚表層部の前記Al - Mn化合物の占有面積率が5.0%未満であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 記載の耐食性及び表面処理性に優れたマグネシウム合金板。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のマグネシウム合金板を製造する方法であって、マグネシウム合金溶湯より双ロール法によりマグネシウム合金板を製造する際、前記溶湯の温度を常に650 ~ 800 に保持した状態とし、650 ~ 800 の溶湯温度で該溶湯をロール間に送り込み、前記ロールによる冷却速度が100 ~ 600 / 秒となるようにマグネシウム合金板を連続鋳造することを特徴とするマグネシウム合金板材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、耐食性及び表面処理性に優れたマグネシウム合金板材とその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

マグネシウムは比重がアルミニウム合金の2/3、鉄の1/4と小さく、しかも比強度が高く、リサイクル性にも優れることから、構造用製品の軽量化に効果的であり、さらにマグネシウムは、熱伝導率、耐 Dent 性、電磁波シールド性に優れており、弱電製品に適した材料と言える。ただし、既存のマグネシウム製品の多くはダイカストやチクソなどの鋳造法により製造されたものが大部分であり、鋳造法の場合、複雑形状の物を容易に得ることができるものの、表面品質に問題があり、製品表面に研磨やパテ埋めなどを施すための補修工程が必要となると共に、製品の薄肉化や大型化への対応が困難である。それに対し、マグネシウム合金展伸材を使用した場合は、表面性状に優れ、歩留り向上や薄肉化、大型化への適用が可能となることが期待される

一般に普及しているマグネシウム合金板は、強度向上、耐食性向上などのためにAl、Mnを適量含有する組成に調整されたマグネシウム合金を用いて、スラブ、押出材を板に圧延して得ているのが通常である。この他に、双ロール法で直接薄肉の板材を作製し、それを同様に圧延し合金板とする方法も知られている（例えば特許文献1、2参照）。

これらのマグネシウム合金板は耐食性が十分なものとは言えず、耐食性のさらなる改善が必要とされており、また、表面処理後の装飾性、耐磨耗性などの付与も含めて、化成処理や陽極酸化処理等の表面処理を施すことが必要とされ、一部では実用化されている。

【特許文献 1】特開 2006 - 144043 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献2】特開2006-144059号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかし、従来のスラブ、押出材を基板に圧延したマグネシウム合金板では、化成処理や陽極酸化処理等の表面処理を施した際に皮膜が均等に形成されず、耐食性に悪影響を及ぼしたり、皮膜形成時に色ムラを生じたりするなどの問題がある。特に耐食性に関しては表面処理を施した試料でも100時間を越えるような長時間の塩水噴霧試験等の耐食性試験において、表層部に糸錆が発生し易く、現状では良好な耐食性が得られていないという課題も有している。

10

【0004】

本発明は、上記事情を背景としてなされたものであり、耐食性及び表面処理性に優れ、化成処理や陽極酸化処理などの表面処理も不具合なく良好に行うことができるマグネシウム合金板を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本願発明者らは、表面処理における不具合について調査研究したところ、マグネシウム合金板中に形成されている粗大なAl-Mn化合物、特に原子比でMn/Al 1.0のAl-Mn化合物が、表層部において化成皮膜や陽極酸化皮膜などの形成を阻害し、さらに隣接するマトリックスから成長した皮膜においても粗大な化合物を被覆することができないという現象を見出した。また、マグネシウム合金板材の、特に表層部におけるAl-Mn化合物の存在量が増加する程、マトリックスとの間で局部電池を形成する絶対量が増加するため、腐食が進行し、糸錆が発生し易くなることを確認した。

20

【0006】

一般に普及しているAZ系(Mg-Al-Zn)、AM系(Mg-Al)などのマグネシウム合金板はスラブや押出材を基板に圧延したものであり、その場合、圧延板のミクロ組織中にはサイズにして10 μ mを超える粗大なサイズのAl-Mn化合物が点在している。それら、化合物は材料の表面処理性や成形性に悪影響を及ぼす。

【0007】

マグネシウム合金板材の表面処理に関して、化成処理や陽極酸化処理、メッキ、塗装などの処理方法が挙げられるが、化成処理は下地処理としてしか使用できず、メッキに関しても、電食の問題で、マグネシウム合金とメッキ間には絶縁皮膜を設ける必要があるので、単層の皮膜で外装として対応できるものは、陽極酸化処理のみである。マグネシウム上に単純にMgOの酸化物を形成させようとする、その時の $V_o/V_M < 1$ (V_o : 酸化層の体積、 V_M : 金属の体積)となり、形成される皮膜が多孔質皮膜となり、十分な耐食性が得られないことが報告されている。体積比は < 1 で多孔質となり、大きすぎると内部ひずみの発生で割れが生じたり、皮膜が脱落したりしやすい。これらのことから、体積比は1.2~2.0が良好とされる。

30

【0008】

マグネシウム合金板材に化成処理および陽極酸化処理等の表面処理を実施した際、Al-Mn化合物上には皮膜が形成されない。膜厚を厚くしても化合物のサイズが10 μ m以上では化合物外周の皮膜の成長で被覆することは困難である。また、化成処理による皮膜の厚さは厚くても数 μ mであり、陽極酸化における皮膜もマグネシウム合金の場合、10 μ m程度であり、それ以上の膜厚になると皮膜と素地の体積比が < 1 であるため、収縮により割れが発生しやすく、膜厚を厚くすること自体が容易ではない。そのため、粗大な化合物が存在すると皮膜の膜厚増加で被覆することは難しく、粗大なAl-Mn化合物が多数存在すると表面処理を実施しても化合物部分に皮膜が形成されず、耐食性が悪くなりやすい。この影響は表面処理後の試料においても同じように現れる。また、粗大な化合物はその存在自体が外観上の表面欠陥になり得る。

40

【0009】

50

粗大な化合物は、材料の表面処理性、耐食性に悪影響を及ぼすだけでなく、成形性にも悪影響を及ぼす。すなわち、ファセット状に粗大化したAl-Mn系化合物が、成形時に割れ発生の起点となる。最悪、化合物を起点に割れが伝播し、破断に至る。Al-Mn化合物は硬度が高く、破碎にて微細化することは不可能である。

【0010】

一方で、Mnは熱処理時の粒成長を抑制する効果があるとともに、材料に耐食性を付与する上で、悪影響を及ぼすFe量を低減するうえで必要不可欠な添加元素である。従って、粗大なAl-Mn系化合物を生じさせない方法として、双ロール法が挙げられる。双ロール法で鑄造圧延したものは、連続鑄造圧延時のロールへの抜熱による急凝固のためにAl-Mn化合物の晶出、成長を抑制でき、分散微細化することができる。

10

【0011】

ここでいう双ロール法とは、装置の原理図を図1に示すように、溶解炉1から桶2を通してノズル3から供給されたマグネシウム合金の溶湯が、上下に配置された鑄造ロール4A、4Bからなる双ロール4の間に導入され、水冷されている双ロール4の間で凝固したのち圧延されて鑄造圧延板5とする製造方法である。こうして得られた鑄造圧延板5は、シャーにより一定長さに切断してシート状とするか、コイルとして巻き取られる。

【0012】

しかし、双ロール法においても、鑄造時の溶解炉内の溶湯温度が650未満になるとAl-Mn化合物が晶出し始め、その低温のまま保持されると晶出した化合物が凝集成長し粗大化してしまう。さらに、溶解炉からロールに供給される過程においても同様に、溶湯温度が650を下回るとAl-Mn化合物が晶出、粗大化する。連続鑄造圧延時にそれら粗大な化合物が鑄造板中に混入すると、表面処理した際に皮膜が形成されず、外観上の欠陥となる。陽極酸化処理を施した場合、粗大な化合物に隣接したMg素地から成長した皮膜においても粗大化合物を被覆し切れず耐食性に害を及ぼす上に、表層部の化合物の占有面積率が増加するためにMg素地と局部電池を形成する総面積が大きくなり、耐食性に悪影響を及ぼす要因となっている。さらに、経験的に上記記載の条件で作製した双ロール鑄造板、それを基板とする圧延板は、スラブやピレット等の鑄塊からの圧延材、押出材とAl-Mn系化合物の組成比が異なっており、Mn/Al比が1.0より小さい。Al-Mn化合物は、Mn/Al比が大きくなるに従い、腐食電位が貴になるため、Al-Mn化合物の腐食電位が貴化されると母相とAl-Mn化合物間の電位差が増加し、電位差腐食を引き起こしやすくなると考えられる。プレス成形においては、プレス中に粗大なAl-Mn化合物が割れの起点となって破断を生じることがある。鑄造時に発生した10 μ m以上のAl-Mn化合物は、後工程の圧延においても破碎できないため、鑄造時に10 μ m未満に制御する必要がある。そこで本願発明者らは、板表層部におけるAl-Mn化合物のサイズを10 μ m未満に抑制し、好ましくは占有面積率を5.0%未満にすることにより耐食性及び表面処理性に優れたマグネシウム板材を得ることができるとの知見を得て、本発明を完成するに至ったものである。

20

30

【0013】

すなわち、本発明のうち、第1の本発明の耐食性及び表面処理性に優れたマグネシウム合金板材は、質量%で、Al:1~11%、Mn:0.15~0.5%を含有し、残部がMgおよび不可避不純物からなる組成を有し、板厚表層部に存在するAl-Mn化合物が実質的に原子比Mn/Al<1.0を満たし、かつその最大サイズが10 μ m未満であることを特徴とする。

40

【0014】

板厚表層部に存在するAl-Mn化合物が実質的に原子比Mn/Al<1.0を満たすことが必要であり、存在するAl-Mn化合物の全てが上記原子比を満たすのが望ましい。但し、耐食性等に影響を及ぼさない極少量では、上記原子比を満たさないものが存在していることは許容される。このような観点から、上記原子比を満たすAl-Mn化合物はAl-Mn化合物全体に対する個数比率で、70%以上であるのが望ましい。また、板厚表層部としては、表面から深さ200 μ m以上を例示することができる。

50

【 0 0 1 5 】

第2の本発明の耐食性及び表面処理性に優れるマグネシウム合金板材は、前記第1の本発明において、前記組成に、Zn：0.1～2.0%を含有することを特徴とする。

【 0 0 1 6 】

第3の本発明の耐食性及び表面処理性に優れるマグネシウム合金板材は、前記第1または第2の本発明において、Ca、Sr、REの1種類以上を0.05～2%を含有することを特徴とする。

【 0 0 1 7 】

第4の本発明の耐食性及び表面処理性に優れるマグネシウム合金板材は、前記第1～3の本発明のいずれかにおいて、前記組成の不可避不純物中で、Fe、Ni、Co、Cuを50ppm未満、Clを20ppm未満に規制することを特徴とする。より好ましくはFe<40ppm、Cu、Ni、Co、Cl<20ppmに規制されていることが望ましい。

10

【 0 0 1 8 】

第5の本発明の耐食性及び表面処理性に優れるマグネシウム合金板材は、前記第1～4の本発明のいずれかにおいて、板厚表層部の前記Al-Mn化合物の占有面積率が5.0%未満であることを特徴とする。

【 0 0 1 9 】

第6の本発明の耐食性及び表面処理性に優れるマグネシウム合金板材を得るための製造方法は、双ロール法で板を製造する際、炉からロールまでの間において溶湯温度を常に650～800に保持した状態とし、650～800の溶湯温度で該溶湯をロール間に送り込み、ロールによる板材の冷却速度が100～600/秒となるように連続鋳造することを特徴とする。溶湯温度はより好ましくは680～780が望ましい。

20

【 0 0 2 0 】

なお、鋳造前のマグネシウム合金溶湯のアルゴンガスによる脱ガス処理において、1kgのマグネシウム合金溶湯に対するアルゴンガス総吹込み量(g)を0.5～3.0とし、その後5分間以上の溶湯沈静化を行い、溶湯表面に発生したドロスを除去した溶湯を用いて鋳造することが好ましい。

【 0 0 2 1 】

以下に、本発明で規定する組成や製造方法等について説明する。なお、以下の成分量は質量%又は質量ppmで示される。

30

【 0 0 2 2 】

Al：1～11%

Alは、鋳造性、強度等の機械的性質および耐食性の向上を目的として添加される。ただし、Al添加量が1%未満では、十分な鋳造性、強度および耐食性が得られない。一方、Alの添加量が11%を超えると、強度増加は飽和する。また、Al添加量が6%を超えると圧延工程における加工性が徐々に低下し、11%を超えると圧延が困難になる。これらの理由によりAlの含有量範囲を上記に定める。なお、強度増加の目的では、下限を3%とするのが望ましく、加工性の点から上限を9%とするのが望ましい。

【 0 0 2 3 】

Mn：0.15～0.5%

Mnは耐食性を低下させる元素の影響を緩和する効果を有するものであるため、積極的に添加する。すなわち、Mnを添加することによって、耐食性を低下させる不純物元素であるFeの影響を緩和することができる。0.15%以上の含有により、この効果を効果的に得ることができる。ただし、0.5%を超えて含有すると製造時に粗大な金属間化合物が生成し、圧延性が悪化するので、Mnの含有量を0.15～0.5%に定める。

40

【 0 0 2 4 】

Zn：0.1～2.0%

Znは、Alと同様に、鋳造性と強度等の機械的性質の向上に寄与するので、所望により含有させる。0.1%以上の含有により、この効果を得ることができる。但し、Znの

50

添加量が 2.0% を超えると、鑄造性が低下するので上限を 2.0% とする。なお、Zn を積極的に含有させない場合でも、0.1% 未満の Zn を不純物として含み得る。

【0025】

Ca、Sr、RE の 1 種類以上：0.05 ~ 2%

Ca、Sr、RE は難燃性、耐熱性の向上に寄与するので、所望により 1 種類以上を含有させることができる。各元素はそれぞれ 0.05 ~ 2% の含有により、この効果を得ることができる。RE (希土類元素) としては、例えばイットリウム、ネオジウム、ランタン、セリウム、ミッシュメタル (例えば、La: 15%、Ce: 60%、Nd: 15%、Pr + Sm: 10%) などを用いることができる。

【0026】

不可避不純物中の Fe、Ni、Co、Cu < 50 ppm 未満、Cl < 20 ppm 未満

マグネシウム合金の耐食性には、Fe、Ni、Co、Cu、Cl が悪影響を及ぼす。従って、これらの元素を耐食性に害がないとされる濃度に規制することが望ましく、Fe、Ni、Co、Cu は 50 ppm 未満に、Cl は 20 ppm 未満に規制するのが望ましい。より好ましくは Fe < 40 ppm、Cu、Ni、Co、Cl < 20 ppm に規制されていることが一層望ましい。

【0027】

Al - Mn 化合物：原子比 Mn / Al < 1.0

Al - Mn 化合物の原子比が Mn / Al < 1.0 であると、マトリックスとの電位差が小さくなり、耐食性に優れる。原子比 Mn / Al が 1 以上の Al - Mn 化合物であると、マトリックスとの電位差が大きくなり、耐食性が劣化する。原子比 Mn / Al < 1.0 を満たす Al - Mn 化合物の例としては Al₈Mn₅、Al₁₁Mn₄ などが挙げられる。原子比 Mn / Al < 1.0 を外れる Al - Mn 化合物の例としては Al₂Mn₃ などが挙げられる。鑄造冷却速度を速くすると原子比 Mn / Al < 1.0 の Al - Mn 化合物を得ることができる。なお、Al - Mn 化合物は、Mn / Al < 1.0 を満たすものも、満たさないものも Fe 固溶した状態も含む。

【0028】

Al - Mn 化合物：表層部最大サイズ 10 μm 未満

上記原子比を満たす Al - Mn 化合物においても、板厚表層部において最大サイズ 10 μm 以上のものが形成されていると、化成皮膜や陽極酸化皮膜等の形成において皮膜が均等に形成されず、耐食性、表面処理性が低下するため、表層部の上記 Al - Mn 化合物の最大サイズを 10 μm 未満に規制する。好適には 5 μm 未満が望ましい。なお、板厚表層部の Al - Mn 化合物のサイズは、光学顕微鏡でのミクロ組織観察により評価することができる。

【0029】

Al - Mn 化合物：表層部占有面積率 5.0% 未満

板厚表層部において、上記 Al - Mn 化合物の占有面積率が 5.0% 以上になると、Al - Mn 化合物のサイズが粗大でなくても Al - Mn 化合物とマトリックスとの間で局部電池を形成する絶対量が増加するため、腐食が進行し、系錆を発生し易くなる。このため、板厚表層部における上記 Al - Mn 化合物の占有面積率は 5.0% 未満であるのが望ましい。より好ましくは、3.0% 以下である。なお、板厚表層部の Al - Mn 化合物の占有面積率は、Al - Mn 化合物が占有する領域の単位面積あたりの割合、具体的にはマグネシウム合金板材の表層断面部を EPM A 面分析したときに Al、Mn 元素が検出される領域の単位面積あたりの割合を測定することにより評価できる。

【0030】

双ロール法で板を製造する際、炉からロールまでの間において溶湯温度を常に 650 ~ 800 に保持した状態とし、650 ~ 800 の溶湯温度で溶湯をロール間に送り込む。

双ロール法においても、鑄造時の溶解炉内の溶湯温度が 650 未満になると、Al - Mn 化合物が晶出し始め、その低温のまま保持されると晶出した化合物が凝集成長し粗大

10

20

30

40

50

化してしまう。さらに、溶解炉からロールに供給される過程においても同様に、溶湯温度が650を下回るとAl-Mn化合物が晶出し、凝集粗大化する。溶湯温度が800を超えると鑄造時に湯漏れを生じてしまい、健全な鑄造圧延板を得ることができない。より好ましくは680~780が望ましい。

【0031】

ロールによる板材の冷却速度：100~600 / 秒

上記記載の溶湯温度を保持したまま、溶湯がロールに供給される際、ロールによる板材の冷却速度が100 / 秒を下回ると溶湯が凝固完了するまでの時間が長くなり、Al-Mn化合物が粗大化してしまう。また、冷却速度の上限は特に規定しないが、現状の設備や実際の製造条件を考慮すると600 / 秒を上回る冷却速度を得ることは難しい。好適には300~600 / 秒とする。なお、冷却速度は連続鑄造圧延で作製した板材の板厚方向表層断面部の二次デンドライトアーム間隔(DAS)から算出した。二次デンドライトアーム間隔 d (μm)と推定冷却速度 V (/s)との関係は次式(1)で表される。

$$d = 35.5 V^{-0.31} \dots (1)$$

【0032】

鑄造前のマグネシウム合金溶湯のアルゴンガスによる脱ガス処理において、1kgの溶湯に対するアルゴンガス総吹込み量(g)を0.5~3.0とし、その後5分間以上の溶湯沈静化を行い、溶湯表面に発生したドロスを除去した溶湯を用いて鑄造する。

鑄造前のマグネシウム合金溶湯のアルゴンガスによる脱ガス処理は、介在物を除去し、溶湯を清浄化する作用を有する。1kgのマグネシウム合金溶湯に対するアルゴンガス総吹込み量が0.5以上でその効果が現れ、3.0より大きくなるとその効果が飽和する。アルゴンガス吹込み後は5分間以上の溶湯沈静化を行うが、5分未満では溶湯が沈静化しておらず、介在物の除去効果が小さくなってしまうため、5分以上の沈静化を行い介在物が溶湯表面に浮上するのを待つ。溶湯表面に浮上したドロス(介在物)は、予め乾燥させた柄杓等の治具により除去する。

【発明の効果】

【0033】

以上説明したように、本発明の耐食性及び表面処理性に優れるマグネシウム合金板は、質量%で、Al:1~11%、Mn:0.15~0.5%、Zn:0.1~2.0%を含有し、さらに所望によりCa、Sr、REの1種類以上を0.05~2%を含有し、残部がMgおよび不可避不純物からなる組成を有し、板厚表層部に存在するAl-Mn化合物が実質的に原子比 $Mn/Al < 1.0$ を満たし、かつその最大サイズが10 μm 未満であるので、表面処理した際の皮膜成長により化合物上を覆うことが可能となり、Al-Mn化合物に起因する表面処理などの不具合が回避され、さらにAl-Mn化合物の占有面積率が5.0%未満であると、良好な表面処理性や優れた耐食性が得られる効果がある。また、表面処理を施した試料においても上述の効果によりスラブ、押出材を基板に圧延した従来材と比べ、耐食性に顕著な差が認められている。また、耐食性の顕著な差は化成処理や陽極酸化処理等の表面処理を施した試料においても認められている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0034】

以下に、本発明の一実施形態を説明する。

質量%で、Al:1~11%、Mn:0.15~0.5%を含有し、さらに所望によりZn:0.1~2.0%を含有し、残部がMgおよび不可避不純物からなるマグネシウム合金を用意し、該マグネシウム合金を溶解し、好適には冷却速度300 / s以上の連続鑄造圧延によりマグネシウム合金板を製造する。双ロール法などの連続鑄造圧延によって作製したマグネシウム合金板は、ロールへの抜熱などによる急凝固のためにAl-Mn化合物の成長を抑制できる。また、最終凝固部が板厚方向中央部となるために比較的粗大な化合物は中央部に発生し、冷却の大きい表層部の化合物サイズは小さくなる。そのため、表面処理性への悪影響を抑制することが可能となる。さらに、連続鑄造圧延の際、炉からロールまでの間においても溶湯温度を管理する必要があり、Al-Mn化合物が晶出し

始めない650 以上の溶湯温度で溶湯をロール間に送り込むことで、Al-Mn化合物の晶出、凝集粗大化を抑制することが可能となる。

【0035】

上記マグネシウム合金板材は、さらに圧延工程により製品板厚にまで圧延することができる。該製品板厚としては、0.2mm以上が想定される。上記連続鑄造圧延板を基板に圧延工程によって薄肉化した板材は、板厚方向表層部のAl-Mn化合物が実質的に原子比 $Mn/Al < 1.0$ を満たすものとなり、さらにそのサイズを10 μ m未満にすることができる。

上記圧延工程前または圧延工程における熱間圧延後、温間圧延前に、均質化処理を行うことができる。均質化処理は、例えば370~470 で1時間以上加熱することにより行うことができる。該均質化処理により、急凝固されたマグネシウム合金板材における溶質元素のデンドライト・セル境界および板厚中心部での高濃度の偏析を解消することができ、その後の圧延性に優れたマグネシウム合金板材を得ることができる。

10

【0036】

圧延工程は、温間圧延または、熱間圧延と温間圧延とを行う工程により行うことができる。上記圧延工程では、中間焼鈍を介在させることができる。該中間焼鈍は、熱間圧延工程と温間圧延工程の間で行ったり、温間圧延の途中に行ったりすることができ、温間圧延の途中で行う場合には温間圧延の圧下率が80%を超える場合に、好ましく設けられる。

中間焼鈍は、例えば200~350、1時間の加熱により行うことができる。

マグネシウム板材は、仕上げに、圧延による異物巻き込み、酸化物の影響を取り除くために、表面を約10~20 μ m程度の研磨を行う。

20

【0037】

最終板厚のマグネシウム合金板材は、化成処理や陽極酸化処理などの皮膜処理を行うことができる。なお、本発明としては皮膜処理などの条件が特に制限されるものではなく、既知の条件によって行うこともできる。例えば、マグネシウム合金の化成処理として、リン酸マンガン処理やリン酸マンガンカルシウム処理により、80 の化成処理槽で30分の処理を行った際に形成される $Mg(OH)_2$ 皮膜においても、耐食性や表面処理性、均一な外観を得るのに効果がある。また、皮膜処理を施した後に塗装処理を行っても良い。

【実施例1】

30

【0038】

以下に、本発明の実施例を比較例と比較しつつ説明する。

表1に示す組成(残部Mgおよびその他不可避不純物)のマグネシウム合金を溶解して、表1に示す鑄造冷却速度で双ロール法による連続鑄造圧延をして、鑄造圧延板(基板)を得た。この圧延板に、400 x 20時間の均質化処理を実施した後、熱間圧延、温間圧延により厚さ0.6mmの板とし、発明材(No.1~18)および比較材(No.21~25)を得た。尚、発明材および比較材は鑄造前のマグネシウム合金溶湯において、アルゴンガスによる脱ガス処理を行なった。脱ガス処理は1kgのマグネシウム合金溶湯に対するアルゴンガス総吹込み量(g)を0.5~3.0とし、その後10分間の溶湯沈静化を行い、溶湯表面に発生したドロスを除去した。

40

【0039】

また、比較材の一部(No.19、20)として、表1に示す組成のマグネシウム合金を用いて、常法によりスラブ、押出材を製造し、熱間圧延、温間圧延により厚さ0.6mmの板とした。

【0040】

なお、各供試材の上記連続鑄造時にロールまでの間の溶湯温度を測定し、その結果を表1に示した。比較材No.22以外は650 以上に保たれており、比較材No.22は650 未満であった。ロール間に送り込む溶湯温度はノズル先端部から90mm後方の位置でノズル内を流れる溶湯温度を測定し、その値とした。比較材No.23はロール間に送り込む溶湯温度が807 と高すぎたために湯漏れを生じ、健全な鑄造圧延板を得る

50

ことが出来なかった。

【0041】

得られた各供試材のミクロ組織観察を行った。板断面の板厚表層部を、光学顕微鏡を用いて観察したAl-Mn化合物の最大サイズを評価した。その結果を表1に示すが、不純物元素であるFe、Ni、Co、Cuが50ppm未満、Clが20ppm未満に規制されている比較材19~24でAl-Mn化合物の最大サイズが12~26 μ mであるのに対して、本発明材は、Al-Mn化合物の最大サイズが5 μ m以下であった。比較材25に関してはAl-Mn化合物の最大サイズは2.5 μ mであるが、不純物元素Feが50ppmを超えている。

また、上記Al-Mn化合物について、EPS分析、EPMA定性分析(点分析)、TEM-EDSなどによりその種別を判別し、その結果を表1に示した。

10

【0042】

また、上記各供試材に対し、5%NaCl溶液による24時間の塩水噴霧試験を行い、腐食速度を測定し、その結果を表1に示した。なお、試料表面は#600のエメリー紙で研磨して暴露面とした。本発明材は腐食速度が小さく耐食性に優れていた。一方、比較材は腐食速度が大きく耐食性に劣っていた。

【0043】

次に、各供試材のEPMA面分析による観察面1視野(195 μ m \times 195 μ m)におけるMnの占有面積率の評価を行った。MnはAlとのみ化合物を形成するため、Mnの占有面積率の分析により、Al-Mn化合物の占有面積率が同面積率であると推定される。分析箇所は板断面の表層部から150 μ mの範囲内でランダムに行った。評価結果を表1に示した。発明材は、いずれも5.0%未満の占有面積率であった。発明材No.15~18は、比較材よりは耐食性に優れているが、発明材の中では耐食性が低くなっていた。

20

【0044】

【表 1】

No.	マグネシウム合金組成(質量%)										不純物元素(ppm)					Al-Mn 化合物			ロール間に送り込む溶湯温度(°C)	基板の製法	鑄造冷却速度(°C/s)	腐食速度(mg/cm ² /day)
	Al										Fe	Ni	Co	Cu	Cl	種別	最大サイズ(μm)	面積率(%)				
	Al	Mn	Zn	Ca	Sr	RE	RE	RE	RE	RE												
1	3.01	0.35	0.93	-	-	-	-	-	-	-	25	15	15	18	8	Al ₁₁ Mn ₄ , Al ₈ Mn ₅	2.5	0.56	710	双ロール法	557	0.12
2	5.99	0.28	0.96	-	-	-	-	-	-	-	28	15	15	18	8	Al ₁₁ Mn ₄ , Al ₈ Mn ₅	2.7	1.93	709	双ロール法	548	0.05
3	9.02	0.29	0.98	-	-	-	-	-	-	-	27	15	15	18	8	Al ₁₁ Mn ₄ , Al ₈ Mn ₅	2.7	2.98	718	双ロール法	545	0.03
4	6.05	0.33	0.09*	-	-	-	-	-	-	-	26	15	15	18	8	Al ₁₁ Mn ₄ , Al ₈ Mn ₅	2.9	1.83	698	双ロール法	498	0.06
5	3.02	0.28	1.01	0.9	-	-	-	-	-	-	28	15	15	18	8	Al ₁₁ Mn ₄ , Al ₈ Mn ₅	3.0	0.68	695	双ロール法	457	0.17
6	6.05	0.38	0.93	-	0.2	-	-	-	-	-	26	15	15	18	8	Al ₁₁ Mn ₄ , Al ₈ Mn ₅	2.9	2.05	720	双ロール法	520	0.10
7	6.01	0.34	0.99	-	-	0.3	-	-	-	-	26	15	15	18	8	Al ₁₁ Mn ₄ , Al ₈ Mn ₅	3.1	1.98	696	双ロール法	489	0.09
8	6.05	0.38	0.93	0.8	0.2	-	-	-	-	-	26	15	15	18	8	Al ₁₁ Mn ₄ , Al ₈ Mn ₅	2.9	1.92	713	双ロール法	527	0.11
9	6.01	0.34	0.99	0.8	0.2	0.3	-	-	-	-	26	15	15	18	8	Al ₁₁ Mn ₄ , Al ₈ Mn ₅	3.2	1.96	699	双ロール法	508	0.12
10	6.00	0.36	0.07*	1.0	-	-	-	-	-	-	26	15	15	18	8	Al ₁₁ Mn ₄ , Al ₈ Mn ₅	2.9	2.08	715	双ロール法	530	0.13
11	6.07	0.35	0.04*	-	0.2	-	-	-	-	-	26	15	15	18	8	Al ₁₁ Mn ₄ , Al ₈ Mn ₅	3.0	2.07	692	双ロール法	518	0.14
12	6.04	0.28	0.06*	-	-	0.3	-	-	-	-	29	15	15	18	8	Al ₁₁ Mn ₄ , Al ₈ Mn ₅	2.9	1.79	691	双ロール法	459	0.13
13	6.04	0.32	0.06*	0.8	-	0.3	-	-	-	-	26	15	15	18	8	Al ₁₁ Mn ₄ , Al ₈ Mn ₅	2.7	1.77	707	双ロール法	512	0.11
14	6.01	0.29	0.06*	-	0.2	0.3	-	-	-	-	26	15	15	18	8	Al ₁₁ Mn ₄ , Al ₈ Mn ₅	2.9	1.77	697	双ロール法	485	0.11
15	3.01	0.35	0.93	-	-	-	-	-	-	-	25	15	15	18	8	Al ₁₁ Mn ₄ , Al ₈ Mn ₅	4.7	0.82	665	双ロール法	532	0.22
16	3.01	0.35	0.93	-	-	-	-	-	-	-	25	15	15	18	8	Al ₁₁ Mn ₄ , Al ₈ Mn ₅	4.4	0.78	711	双ロール法	111	0.20
17	6.05	0.49	0.03*	-	-	-	-	-	-	-	23	15	15	18	8	Al ₁₁ Mn ₄ , Al ₈ Mn ₅	4.9	4.10	713	双ロール法	418	0.20
18	6.02	0.16	0.05*	-	-	-	-	-	-	-	45	15	15	18	8	Al ₁₁ Mn ₄ , Al ₈ Mn ₅	2.8	1.65	702	双ロール法	418	0.25
19	3.05	0.31	0.98	-	-	-	-	-	-	-	27	15	15	18	8	Al ₂ Mn ₃	19.1	1.85	-	押出	-	0.42
20	3.05	0.31	0.98	-	-	-	-	-	-	-	27	15	15	18	8	Al ₂ Mn ₃	25.5	2.15	-	スリット	-	0.55
21	3.05	0.31	0.98	-	-	-	-	-	-	-	27	15	15	18	8	Al ₂ Mn ₃	12.7	1.26	702	双ロール法	68	0.34
22	3.05	0.31	0.98	-	-	-	-	-	-	-	27	15	15	18	8	Al ₁₁ Mn ₄ , Al ₈ Mn ₅	20.5	1.88	630	双ロール法	458	0.43
23	3.06	0.32	0.98	-	-	-	-	-	-	-	27	15	15	18	8	×	×	×	807	双ロール法	×	×
24	3.11	0.57	0.98	-	-	-	-	-	-	-	19	15	15	18	8	Al ₁₁ Mn ₄ , Al ₈ Mn ₅	12.2	5.09	709	双ロール法	462	0.32
25	3.01	0.09	0.93	-	-	-	-	-	-	-	58	15	15	18	8	Al ₁₁ Mn ₄ , Al ₈ Mn ₅	2.5	0.56	710	双ロール法	557	0.46

発明材

比較材

*Zn 不可避不純物

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 5 】

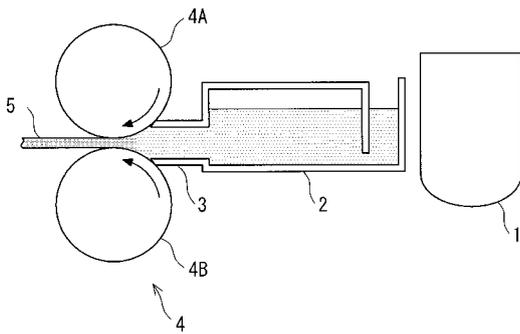
【 図 1 】 双ロール法の原理を示す図である。

【 符号の説明 】

【 0 0 4 6 】

- 1 溶解炉
- 2 桶
- 3 ノズル
- 4 双ロール
- 5 鑄造圧延板

【 図 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 2 2 F	1/00	6 2 3
C 2 2 F	1/00	6 1 1
C 2 2 F	1/00	6 4 0 A
C 2 2 F	1/00	6 3 0 K
C 2 2 F	1/00	6 5 0 A
C 2 2 F	1/00	6 8 1
C 2 2 F	1/00	6 8 2
C 2 2 F	1/00	6 8 3
C 2 2 F	1/00	6 8 5 A
C 2 2 F	1/00	6 9 1 B
C 2 2 F	1/00	6 9 1 C
C 2 2 F	1/00	6 9 4 A